IOAN-CEZAR MARCU

CHIMIE ET TECHNOLOGIE DES MATERIAUX

– QUELQUES NOTIONS –

Editura Universităţii din Bucureşti

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IOAN-CEZAR MARCU

CHIMIE
ET
TECHNOLOGIE
DES
MATERIAUX

– QUELQUES NOTIONS –

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREŞTI
2004

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Referenți științifici: Prof. dr. **Ioan Săndulescu**
Prof. dr. **Ovidiu Munteanu**

Biblioteca Centrală Universitară
" Carol I " Bucureşti
Cota IV 521 289

652/12

B.C.U. "CAROL I" BUCURESTI
C20126735

© Editura Universității din București
Șos. Panduri, 90-92, București - 050663; Telefon/Fax: 410.23.84
E-mail: editura@unibuc.ro
Internet: www.editura.unibuc.ro

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României
MARCU, IOAN-CEZAR
Chimie et technologie des materiaux: quelques notions / Marcu Ioan-Cezar - București: Editura Universității din București, 2004
Bibliogr.
ISBN 973-575-848-2

62.002.3

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

TABLE DES MATIERES

I. Introduction *1*

I.1. Chimie des matériaux – définitions 1

I.2. Classification des matériaux 1

II. Structure réticulaire des matériaux cristallins *5*

II.1. Introduction 5

II.2. Description d'un cristal 5

II.3. Les systèmes cristallins 6

II.4. Indices de Miller 8

II.5. Distance réticulaire 9

II.6. Structures compactes 9

II.7. La notion de site 12

II.8. Quelques types de structures cristallines 14

II.9. Les défauts dans les cristaux 19

II.9.1. Les défauts ponctuels 19

II.9.2. Centres colorés 22

II.9.3. Les défauts linéaires 23

II.9.4. Les défauts bidimensionnels 25

II.9.5. Empilement aléatoire 26

II.10. Etude de la structure des matériaux par diffraction de rayons X 26

II.10.1. Introduction 26

II.10.2. Loi de Bragg 27

II.10.3. Techniques de diffraction 28

II.10.4. Facteur atomique de diffusion 30

II.10.5. Diffusion des rayons X par un cristal – extinctions systématiques 30

II.10.6. Applications 33

III. Matériaux magnétiques *36*

III.1. Introduction 36

III.2. Ferromagnétisme. Matériaux ferromagnétiques 37

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

III.3. Antiferromagnétisme. Matériaux antiferromagnétiques 39
III.4. Ferrimagnétisme. Matériaux ferrimagnétiques 40
III.5. Hystérésis. Matériaux magnétiques doux et durs 42
III.6. Supraconductivité. Matériaux supraconducteurs 45

IV. Matériaux diélectriques spéciaux *48*
IV.1. Introduction 48
IV.2. Ferroélectricité. Matériaux ferroélectriques 48
IV.3. Antiferroélectricité. Matériaux antiferroélectriques 50
IV.4. Pyroélectricité. Matériaux pyroélectriques 51
IV.5. Piézoélectricité. Matériaux piézoélectriques 51

V. Matériaux conducteurs *53*
V.1. Conducteurs métalliques. Théorie des bandes 53

VI. Matériaux semiconducteurs *55*
VI.1. Caractéristiques générales 55
VI.2. Semiconducteurs intrinsèques 55
VI.3. Semiconducteurs extrinsèques 56
VI.4. Les oxydes semiconducteurs. Etude des défauts ponctuels 58
VI.4.1. Oxydes semiconducteurs de type n 58
VI.4.2. Oxydes semiconducteurs de type p 60
VI.4.3. Contrôle de la conductivité électrique des oxydes semiconducteurs 61
VI.5. Applications des matériaux semiconducteurs 62

VII. Matériaux pour l'optique *67*
VII.1. Matériaux luminescents 67
VII.1.1. Introduction. Mécanisme de la luminescence 67
VII.1.2. Les ions dopants 69
VII.1.3. Les réseaux hôte 70
VII.1.4. Utilisations des luminophores 70

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VII.2. Matériaux laser 71

VIII. Les verres *75*

VIII.1. Définitions 75

VIII.2. La transition vitreuse 75

VIII.3. Procédés d'obtention des verres 76

VIII.3.1. Procédés d'ultratrempe (hypertrempe) 76

VIII.3.2. Le procédé sol-gel 77

VIII.4. Structure des verres traditionnels 79

VIII.5. Applications des verres 80

VIII.6. Fibres optiques 81

VIII.6.1. Obtention des fibres optiques 83

IX. Matériaux carbonés *86*

IX.1. Les fullerènes 86

IX.1.1. Préparation. Structure 86

IX.1.2. Propriétés chimiques 87

IX.1.3. Propriétés physiques. Applications 91

IX.2. Le diamant 93

IX.2.1. Synthèse du diamant 93

IX.2.2. Propriétés 98

IX.3. Le carbyne 98

X. Fibres *99*

X.1. Introduction 99

X.2. Fibres de verre 99

X.3. Fibres de bore 100

X.4. Fibres de carbone 100

X.5. Nanostructures de carbone 103

X.6. Autres nano-objets 104

XI. Matériaux composites *106*

XI.1. Définition. Classification 106

XI.2. Compatibilité matrice-renfort 106

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

XI.3. Composites carbone-carbone **108**

XI.4. Considérations générales sur d'autres matériaux composites **109**

XII. Elastomères thermoplastiques ***111***

XII.1. Introduction **111**

XII.2. Structure **111**

XII.3. Préparation **112**

XII.4. Applications **113**

Bibliographie ***115***

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

I. INTRODUCTION

L'originalité de la chimie moderne tient aux fortes relations qui existent entre les progrès de la science chimique et ceux de ses applications.

La chimie a longtemps été scindée en chimie générale, chimie minérale et chimie organique. Si cette division a un intérêt historique certain, elle recouvre difficilement la réalité actuelle. Au fur et à mesure qu'elle se généralise, la chimie devient plus complexe: il apparaît des interactions et des recoupements entre les disciplines énumérées ci-dessous. Ainsi, préfère-t-on aujourd'hui adopter une nouvelle classification regroupant les différents travaux en fonction des concepts et des méthodes d'investigation auxquels ils font appel, et s'articulant en quatre principaux chapitres:

1. Chimie moléculaire et biochimie
2. ***Chimie des matériaux***
3. Chimie des interfaces
4. Outils et méthodes pour la chimie,

et ce, sans oublier les interactions avec les secteurs socio-économiques.

I.1. Chimie des matériaux – définitions

Tout solide caractérisé par des propriétés spécifiques et destiné à être mis en œuvre est appelé ***matériau***.

La ***chimie des matériaux*** est la science chimique qui élabore des matériaux originaux, étudie leur structure, leurs propriétés et établit les relations entre structure et propriétés.

I.2. Classification des matériaux

Traditionnellement, en s'appuyant sur leur origine chimique, on classifie les matériaux en:

- métaux et alliages métalliques,
- céramiques et verres,
- polymères,
- composites.

Le terme céramique doit être considéré dans son sens large, c'est-à-dire celui de matériau minéral non métallique.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Un ***composite*** est un solide polyphasé ayant pour but d'associer des matériaux aux caractéristiques complémentaires, au sein du même matériau, de manière à lui conférer un ensemble de propriétés originales que les constituants seuls n'atteignent pas.

Les matériaux peuvent également être classifiés en deux groupes, suivant qu'ils sont :

- ***cristallins*** – polycristallins
  – monocristallins
- ***amorphes*** = solides qui ne présentent pas d'ordre pour l'arrangement de leurs motifs constitutifs, au moins à moyenne et à longue distance.

Actuellement, il est de coutume de séparer les matériaux, en s'appuyant sur leurs propriétés et leurs fonctions, en deux grandes classes :

- les ***matériaux de fonction*** (ou ***fonctionnels***), c'est-à-dire des matériaux conçus, élaborés et mis en forme pour remplir une fonction associée à une propriété spécifique, physique – magnétique, électrique ou optique –, chimique ou électrochimique;
- les ***matériaux de structure*** (ou ***à fonction structurale***), c'est-à-dire des matériaux destinés à résister, sans subir de déformation excessive et sans rompre, à des sollicitations mécaniques.

MATERIAUX DE FONCTION				
Propriété	Métaux et alliages métalliques	Céramiques	Polymères	Composites
1	2	3	4	5
Propriétés magnétiques	Ferromagnétiques	Ferrimagnétiques		
Propriétés électriques	Conducteurs Supraconducteurs	Supraconducteurs haute température Semiconducteurs Isolants Diélectriques spéciaux: - ferroélectriques - ferriélectriques - piézoélectriques - pyroélectriques	Polymères conducteurs Isolants	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5
Propriétés optiques	Réflecteurs	Photoconducteurs Luminophores Matériaux laser Matériaux transparents VIS et IR Optique non linéaire Verres optiques		
Propriétés chimiques	Catalyseurs	Catalyseurs Tamis moléculaires Echangeurs d'ions		
Propriétés biologiques	Biomatériaux* pour implants de haute caractéristiques	Céramiques inertes ou résorbables pour implants	Implants résorbables et non résorbables Produits de substitution biocompatibles en oftalmologie	Ciment biologique

*Matériaux se trouvant dans certains dispositifs qui s'implantent dans le corp humain pour y remplacer certaines parties malades.

MATERIAUX DE STRUCTURE				
Propriété	Métaux et alliages métalliques	Céramiques	Polymères	Composites
1	2	3	4	5
Propriétés mécaniques	Haute résistance spécifique	Surfaces résistant à l'usure	Structures légères Faible coefficient de frottement	Haute résistance spécifique

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1	2	3	4	5
Propriétés thermo-mécaniques	Résistance au fluage Capteurs thermo-mécaniques	Résistance mécanique à haute température	Isolation Habillement	Proctetion thermique Outils de coupe Outillage haute pression
Propriétés thermiques, chimiques	Résistance en milieu agressif Tenue à l'oxydation à haute température	Résistance à la corrosion	Résistance au feu Combustion non toxique	Boucliers thermiques (isolants)
Propriétés nucléaires	Tenue à l'irradiation Résistance à l'activation radioactive	Tenue à l'irradiation Résistance à l'activation radioactive	Résistance à l'irradiation	Résistance à l'irradiation

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II. STRUCTURE RETICULAIRE DES MATERIAUX CRISTALLINS

II.1. Introduction

La structure réticulaire des solides dépend de la taille des atomes et de la nature des liaisons interatomiques, et c'est de l'énergie de ces dernières que dépend la cohésion du solide. Si les atomes sont liés non directionnellement (cas des liaisons ioniques et métalliques) les arrangements des atomes dans le solide ne dépendent que de leurs dimensions.

Un arrangement triplement périodique d'atomes, d'ions ou de molécules dans les trois directions de l'espace constitue un ***cristal***.

II.2. Description d'un cristal

La caractéristique essentielle d'un solide, et du cristal un particulier, est la constance des distances interatomiques. Les constituants du solide sont ainsi figés dans la fixité, du moins à 0 K (le troisième principe de la thermodynamique postule que l'entropie d'un solide cristallin est nulle à 0 K).

L'arrangement triplement périodique d'un cristal suggère de rapporter la description de celui-ci à un système d'axes Oxyz ayant pour origine O l'un des éléments du cristal, les axes pointant dans certaines directions imposées par la géométrie du cristal. On peut alors considérer que le cristal peut être décrit par la translation suivant les trois directions de référence, de la plus petite partie de celui-ci qu'on appelle la maille. Autrement dit, ***la maille*** est l'unité de base à partir de laquelle on peut engendrer tout le cristal en faisant subir à celle-ci différentes translations suivant les directions des trois axes cristallins (Ox, Oy et Oz).

On peut simplifier encore la description de la maille cristalline en remplaçant les atomes, ions et molécules qu'on appelle ***le motif*** (ou ***la base***) par des points. La translation de cette maille simplifiée dans les trois directions définies par les axes cristallins engendre ***le réseau cristallin***. Ces différents points sont appelés ***nœuds*** du réseau.

On peut donc écrire:

structure cristalline = réseau cristallin + motif.

La maille peut être représentée par un parallélépipède (figure II.1). Appelons A, B et C les sommets du parallélépipède situés sur les axes Ox, Oy et Oz. Pour décrire ce parallélépipède, il faut six paramètres géométriques :

- trois longueurs : OA = a, OB = b et OC = c,
- trois angles : α = (OA, OC), β = (OB, OC) et γ = (OA, OB).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

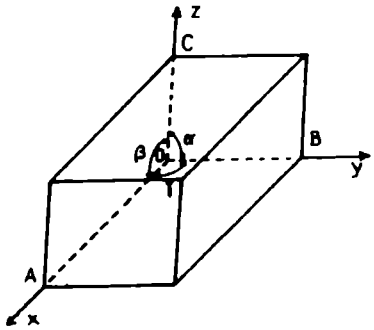


Figure II.1. Maille cristalline.

On peut décrire facilement la position de tout élément de la maille par ses trois coordonnées x, y et z.

II.3. Les systèmes cristallins

Des études de symétrie amènent à définir, suivant la nature de la maille, sept systèmes cristallins. La distinction entre les systèmes se fait en donnant les relations qui relient les paramètres cristallins a, b, c et les angles α, β, γ de la maille (Tableau II.1).

Tableau II.1. Description des sept systèmes cristallins

Système cristallin	Nature de la maille	Paramètres géométriques	Symétries principales
Triclinique	Parallélépipède quelconque	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	Aucune
Monoclinique (Clinorhombique)	Prisme incliné à base rectangulaire	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$	Un axe C_2
Orthorhombique	Prisme droit à base rectangulaire	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	Trois axes C_2 perpendiculaires
Quadratique (Tétragonal)	Prisme droit à base carrée	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	Un axe C_4
Cubique	Cube	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	4 axes C_3, tétraédriquement orientés
Rhomboédrique (Trigonal)	Rhomboèdre (toutes les faces sont des losanges)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90° < 120°$	Un axe C_3
Hexagonal	Prisme droit à base losange	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90° \neq \gamma = 120°$	Un axe C_6

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

A ces sept systèmes cristallins appartiennent seulement 14 types de réseaux, appelés ***réseaux de Bravais*** (figure II.2).

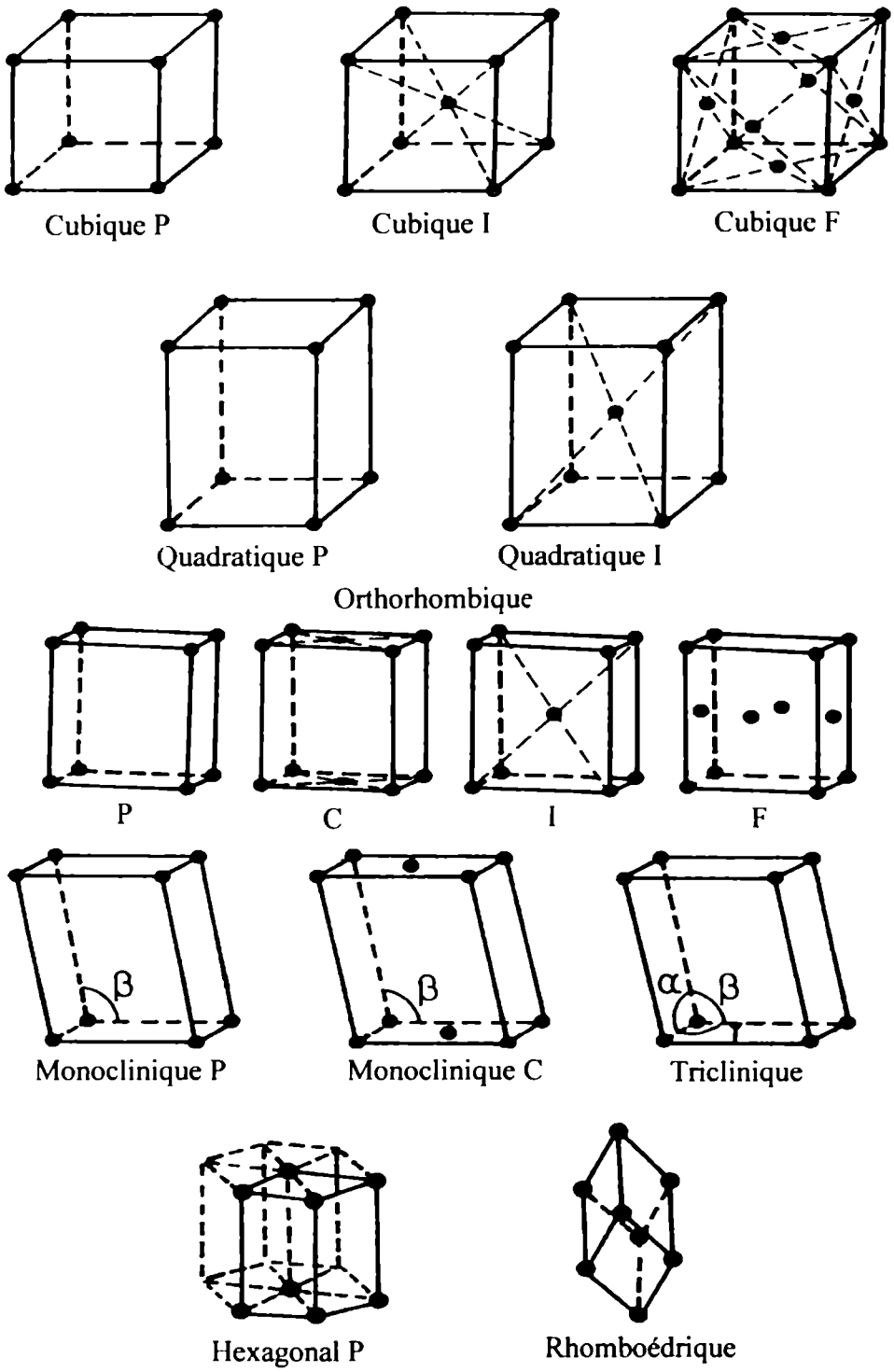


Figure II.2. Les 14 types de réseaux de Bravais

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II.4. Indices de Miller

La position et l'orientation d'un plan réticulaire sont déterminées par trois points quelconques non alignés de ce plan. Si chacun de ces points est situé sur un axe cristallographique, le plan peut être déterminé en donnant les abscisses de ces points sur les axes, l'unité sur chacun de ces axes étant la mesure du paramètre de la maille correspondant. Mais il est plus utile en analyse de structure, de définir le plan par les indices déterminés par *les règles* suivantes :

1) Trouver les coordonnées des intersections du plan avec les trois axes cristallographiques.
2) Prendre l'inverse des nombres trouvés et se ramener à trois entiers, habituellement les plus petits possibles, dans le même rapport entre eux que ces inverses.

Le résultat est placé entre parenthèses : (hkl). Ce sont les ***indices de Miller***.

Sens physique : deux plans parallèles et successifs découpent les axes de coordonnées Ox, Oy et Oz, en segments qui représentent une fraction du paramètre cristallin correspondant : a/h sur l'axe Ox, b/k sur l'axe Oy et c/l sur l'axe Oz.

Les indices (hkl) peuvent donc désigner un seul plan ou une famille de plans parallèles. Si l'une des intersections est rejetée à l'infini, l'indice correspondant est nul ; le plan est parallèle à l'axe. Si un plan coupe la partie négative d'un axe, l'indice correspondant est négatif, le signe moins étant placé au-dessus de l'indice : $(h\,\bar{k}\,l)$. Les indices de quelques plans importants d'un réseau cubique sont donnés sur la figure II.3.

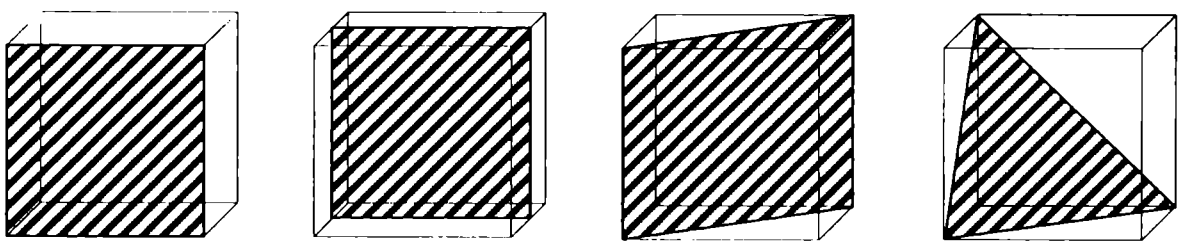


Figure II.3. Indices de quelques plans importants d'un réseau cubique

Les faces du cube dans un réseau cubique sont (100), (010), (001), $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$ et $(00\bar{1})$. Les familles de plans équivalents par symétrie peuvent être désignées par des accolades autour des indices ; ainsi l'ensemble des plans des faces du cube est {100}.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II.5. Distance réticulaire

On démontre que la distance qui sépare deux plans successifs d'indices (hkl) dans le système cubique, est donnée par la relation :

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}$$

La relation correspondant à un réseau orthorhombique est la généralisation de la dernière équation :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Pour un réseau hexagonal on démontre que :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2}$$

Pour les réseaux trigonal, monoclinique et triclinique les relations sont plus complexes.

II.6. Structures compactes

Beaucoup de matériaux cristallins peuvent être décrits utilisant le concept de structure compacte. Néanmoins, pour introduire cette notion, nous allons considérer les cristaux métalliques. Ce sont les plus simples que l'on puisse envisager, le motif placé dans le nœud du réseau étant un atome (il existe des structures pour lesquelles la base possède plus de 1000 atomes!). Nous considérons les atomes métalliques comme des sphères de rayon r.

Il existe deux manières différentes de placer ces sphères de façon à ce que le volume perdu soit le plus faible possible (il s'agit du volume situé entre les sphères, et donc inoccupé), et donc d'obtenir une structure compacte.

On va commencer par placer les sphères dans un plan de façon à ce que la place perdue soit la plus faible possible. Il est facile de voir qu'il en est ainsi lorsque les différentes sphères sont placées de telle façon que chacune d'entre elles soit entourée dans ce plan par six autres sphères.

Nous allons dessiner le plan A contenant les centres de ces sphères, qui seront donc représentées par des cercles (figure II.4). Nous constatons sur le dessin que la sphère centrale est entourée par six sphères identiques.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

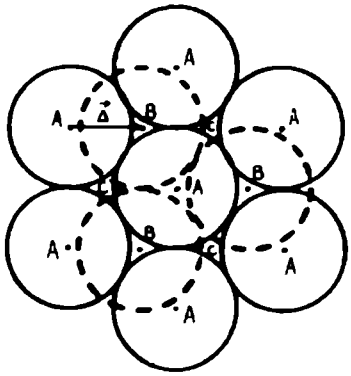


Figure II.4. Empilement compact de sphères identiques.

Pour réaliser le deuxième plan, que nous appellerons le plan B, nous allons poser les sphères de ce plan B sur celles du plan A. Il est bien évident que la place perdue est minimale si nous posons ces sphères sur la cavité définie par trois sphères au contact du plan A. Il est bien évident que deux cavités consécutives ne pourront pas être occupées à cause de la dimension de ces sphères. Nous occuperons donc une cavité sur deux : ces sphères, que nous avons tracées en pointillé, sont notées B sur le dessin.

Pour placer le troisième plan nous allons poser les sphères de celui-ci sur les cavités laissées par les sphères du plan B, cavités qui se projettent en A et C.

La première solution consiste à placer les sphères de ce troisième plan, sur les cavités se projetant en A, c'est-à-dire que ce troisième plan est (en projection) identique au plan A : les plans se répètent dans l'ordre ABAB... On obtient ***la structure*** dite ***hexagonale compacte*** notée ***hc***.

La deuxième solution consiste à placer les sphères de ce troisième plan, le plan C, sur les cavités se projetant en C. Ce n'est que le quatrième plan qui sera identique au plan A : les plans se répètent dans l'ordre ABCABC... On obtient ***la structure*** dite ***cubique à faces centrées*** notée ***cfc***.

Pour rendre la représentation plus simple, nous allons seulement faire figurer dans un plan parallèle aux plans de tassement maximal, les centres des sphères des plans AB de la structure *hc* et ABC de la structure *cfc* (figure II.5).

Dans la structure *hc*, les sept sphères du plan A définissent six triangles équilatéraux : les centres de trois triangles équilatéraux (un sur deux) sont les projections des sphères du plan B.

Dans la structure *cfc* il en est de même pour les sphères de B. Quant aux sphères du plan C, leurs centres se projettent sur les centres des trois autres triangles équilatéraux.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

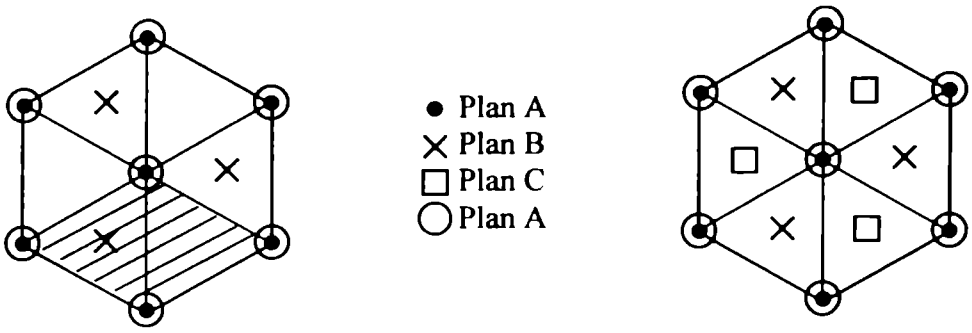


Figure II.5. Projection dans un plan parallèle aux plans de tassement maximal des centres des sphères des plans AB de la structure *hc* et ABC de la structure *cfc*.

On remarque que chaque sphère est en contact avec six sphères du plan, trois appartenant au plan situé dessous et les trois autres appartenant au plan situé dessus : chaque sphère est donc au contact avec 12 sphères. On dit que ***l'indice de coordination*** est égal à 12.

Maille de la structure hexagonale compacte – c'est un prisme droit à base losange, cette base étant hachurée sur la figure ci-dessus. Dans cette maille il y a un atome dans le plan B et celui-ci se projette au centre d'un triangle équilatéral de la base (figure II.6).

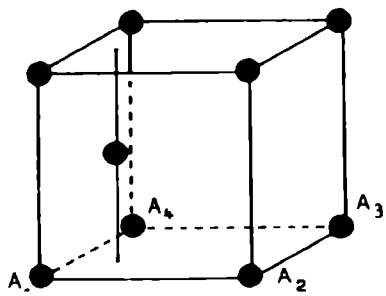


Figure II.6. Maille hexagonale

On peut faire le décompte des sphères appartenant en propre à chaque maille :

- l'atome du plan B,
- l'atome A_1 est commun à 12 mailles car l'angle $\angle A_2A_1A_4$ vaut 60°, donc A_1 comptera pour 1/12. Il en est de même pour A_3.
- L'atome A_2 est commun à 6 mailles car l'angle $\angle A_1A_2A_3$ vaut 120°, donc A_2 comptera pour 1/6. Il en est de même pour A_4.

Au total, pour une base ($A_1A_2A_3A_4$) on a : 2 x 1/12 + 2 x 1/6 = ½. Comme il y a deux bases et l'atome du plan B, nous avons au total : 2 x ½ + 1 = 2, soit ***deux atomes par maille***.

Maille de la structure cubique à faces centrées – comme son nom l'indique, c'est un cube, les atomes étant au sommet et au centre des faces de celui-ci (figure II.7).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

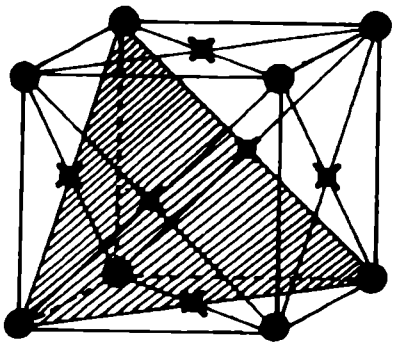


Figure II.7. Maille cubique

Pour essayer de rendre plus claire la représentation, nous avons noté • les atomes situés au sommet du cube et x les atomes situés au centre des faces.

La relation avec les plans ABC... n'apparaît pas aussi clairement que dans la structure hexagonale. Une étude attentive montre que le plan hachuré est *le plan de tassement maximal.* Les plans de tassement maximal sont donc perpendiculaires aux diagonales du cube.

Faisons le décompte des atomes appartenant en propre au cube :

- il y a 8 atomes placés à chacun des sommets du cube, chaque sommet étant commun à 8 cubes ne comptera que pour 1/8, soit 8 x 1/8 = 1,
- il y a 6 atomes placés au centre de chacune des faces du cube, chaque atome comptant pour 1/2 car il est commun à 2 cubes, soit 6 x 1/2 = 3.

Au total il y a donc ***4 atomes par maille.***

II.7. La notion de site

Considérons le centre du cube du système *cfc* : celui-ci n'est occupé par aucun atome. Ce centre est entouré par 6 atomes, situés au centre de chacune des faces et à la même distance a/2 (a étant l'arête du cube) de ce centre : on dit que le centre est un ***site octaédrique*** (figure II.8).

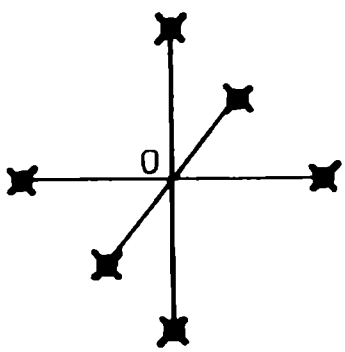


Figure II.8. Site octaédrique

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tout atome placé au centre du cube est entouré par six atomes constituant un octaèdre régulier. On peut se rendre compte que le milieu de chaque arête du cube constitue également un site octaédrique, mais ce site étant commun à quatre cubes ne compte que pour 1/4. Comme il y a 12 arêtes, le nombre de sites octaédriques par maille est de 1 + 12 x 1/4 = 4.

Dans cette structure *cfc* on peut définir également des ***sites tétraédriques***, c'est-à-dire des positions telles que tout atome soit entouré par 4 atomes placés aux sommets d'un tétraèdre régulier. Pour faire apparaître ces sites tétraédriques, partageons le cube d'arête a en huit petits cubes d'arête a/2 : considérons par exemple le cube d'arête a/2 situé en avant et à gauche de la maille cubique d'arête a : faisons figurer sur ce cube d'arête a/2 les 4 atomes de la maille cubique (figure II.9).

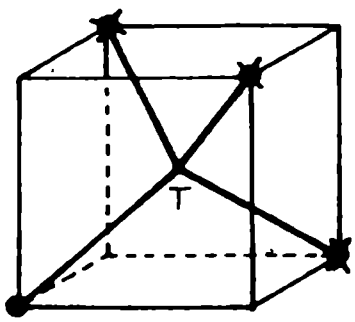


Figure II.9. Site tétraédrique

Le centre de ce petit cube, équidistant des 4 atomes, définit bien un site tétraédrique, noté T. Comme dans la maille cubique il y a 8 cubes d'arête a/2, il y a 8 cavités tétraédriques.

Ces deux types de sites, tétraédrique et octaédrique, présents dans les structures compactes peuvent être également observés en considérant la nature de l'espace interstitiel entre chaque paire de couches adjacentes d'un empilement compact.

Ainsi, dans le cas des sites tétraédriques, trois atomes qui forment la base du tétraèdre se trouvent dans une couche, le sommet de celui-ci se trouvant soit dans la couche au-dessus, soit dans la couche en dessous. Il en résulte deux types de site tétraédrique, T_+ et, respectivement, T_- (figure II.10).

Figure II.10. Sites tétraédriques T_+ et T_- dans un empilement compact.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Nous pouvons maintenant préciser que le site tétraédrique appartenant à la maille cubique du système *cfc* que nous avons représenté ci-dessus, est un site T_- . Dans une maille cubique compacte on a 4 sites T_- et 4 sites T_+.

D'autre part. un site octaédrique est entouré par six atomes, trois appartenant à une couche et les trois autres, à la couche adjacente (figure II.11).

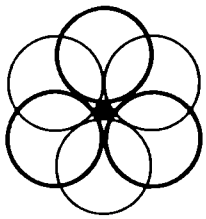


Figure II.11. Site octaédrique dans un empilement compact.

La distribution des sites interstitiels entre deux couches adjacentes quelconques d'un empilement compact, est présentée sur la figure II.12.

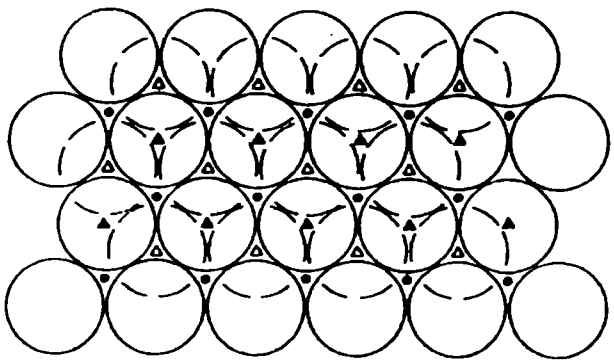


Figure II.12. Distribution des sites entre deux couches adjacentes d'un empilement compact.

Nous pouvons donc observer que, dans un empilement compact, pour chaque atome correspond un site octaédrique, et deux sites tétraédriques (un site T_+ et un site T_-).

II.8. Quelques types de structures cristallines

Il est intéressant de remarquer que beaucoup de propriétés et d'applications des matériaux cristallins gravitent autour d'un nombre surprenant petit de types de structure.

Structure du chlorure de césium

Dans la structure de CsCl, les ions Cl^- constituent un système cubique simple, l'ion Cs^+ étant placé au centre du cube (figure II.13). Chaque atome est le centre d'un cube d'atomes de l'espèce opposée et le nombre de coordination est donc 8.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

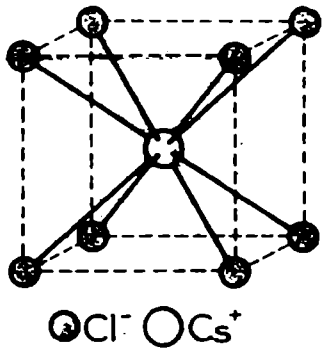


Figure II.13. Structure de CsCl.

Notons que les structures cristallines possédant un réseau de Bravais simple ne sont pas rares, mais aucun élément courant ne cristallise dans une structure cubique simple.

Structure du chlorure de sodium

La structure de NaCl peut être décrite comme une structure *cfc* des ions Cl^- avec occupation de tous les sites octaédriques par les ions Na^+, l'indice de coordination de chaque atome étant égal à 6 (figure II.14). Dans chaque maille il y a donc 4 Cl^- et 4 Na^+.

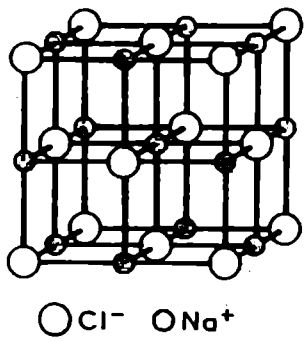


Figure II.14. Structure de NaCl.

Structure de type fluorine CaF_2 et antifluorine Na_2O

La structure de CaF_2 peut être décrite comme un assemblage *cfc* d'ions Ca^{2+} avec occupation de tous les sites tétraédriques par les ions F^-. Dans une maille on a : 4 Ca^{2+} (structure *cfc*) et 8 F^- (car il y a 8 sites T) ; une maille contient donc 4 CaF_2. L'indice de coordination est 4 pour les ions F^- et 8 pour les ions Ca^{2+} : coordination 8.4.

Dans la structure antifluorine on a un assemblage *cfc* d'anions avec occupation de tous les sites T par les cations. L'indice de coordination est, dans ce cas, 4.8.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Structure du diamant

Cette structure peut être décrite de la façon suivante : une structure *cfc* d'atomes de carbone avec occupation d'un site tétraédrique sur deux (T_+ ou T_-) avec un atome de carbone, ce qui fait 8 atomes de carbone par maille (figure II.15).

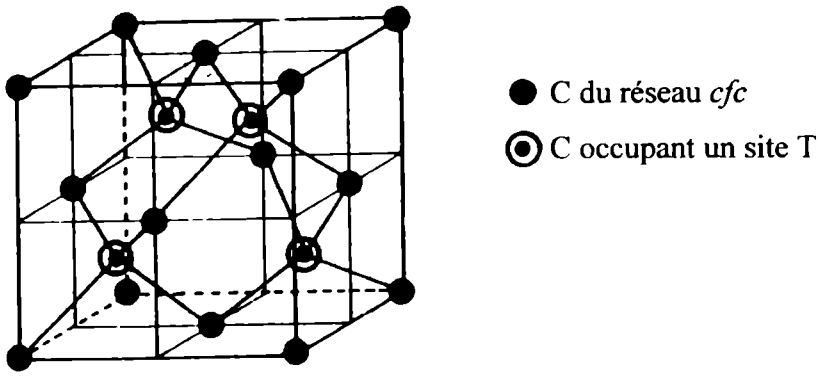


Figure II.15. Structure du diamant

La structure du diamant résulte des liaisons covalentes directionnelles : chaque atome de C, hybridé en sp^3, a un environnement tétraédrique de quatre carbones ; la distance entre deux carbones voisins est de 1,54 Å et l'angle ∠CCC vaut 109°28'.

Structure du sulfure de zinc cubique (blende)

Cette structure, semblable à celle du diamant, peut être décrite comme une structure *cfc* d'anions, avec occupation d'un site tétraédrique sur deux avec un cation. Une maille contient donc 4 ZnS.

Structure du sulfure de zinc hexagonal (würtzite) et de l'arséniure de nickel

Les deux structures sont des structures hexagonales compactes d'anions avec occupation des sites tétraédriques T_+ (ou T_-), dans le cas de ZnS, et des sites octaédriques, dans le cas de NiAs, avec des cations.

Ces deux structures hexagonales compactes sont analogues à celles cubiques compactes de la blende et, respectivement, de NaCl. Notons qu'elles ne sont pas l'équivalent hexagonal de la fluorine et de l'antifluorine.

Structure de type spinelle $MgAl_2O_4$

Les oxydes mixtes de formule AB_2O_4, isomorphes du spinelle (aluminate de magnésium) cristallisent sous une forme cubique à faces centrées d'ions oxygène dont deux

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

des quatre interstices octaedriques sont remplis par des cations trivalents (B = Al^{3+}) et un site tétraédrique sur huit par un cation divalent (A = Mg^{2+}). La maille élémentaire cubique comprend huit cellules élémentaires qui sont des cubes à faces centrées d'oxygènes contenant 4 ions O^{2-}. En conséquence, la maille spinelle est constituée de 32 ions oxygène, de 16 cations Al^{3+} placés dans 16 des 32 sites octaédriques et 8 cations Mg^{2+} occupant 8 des 64 sites tétraédriques (figure II.16).

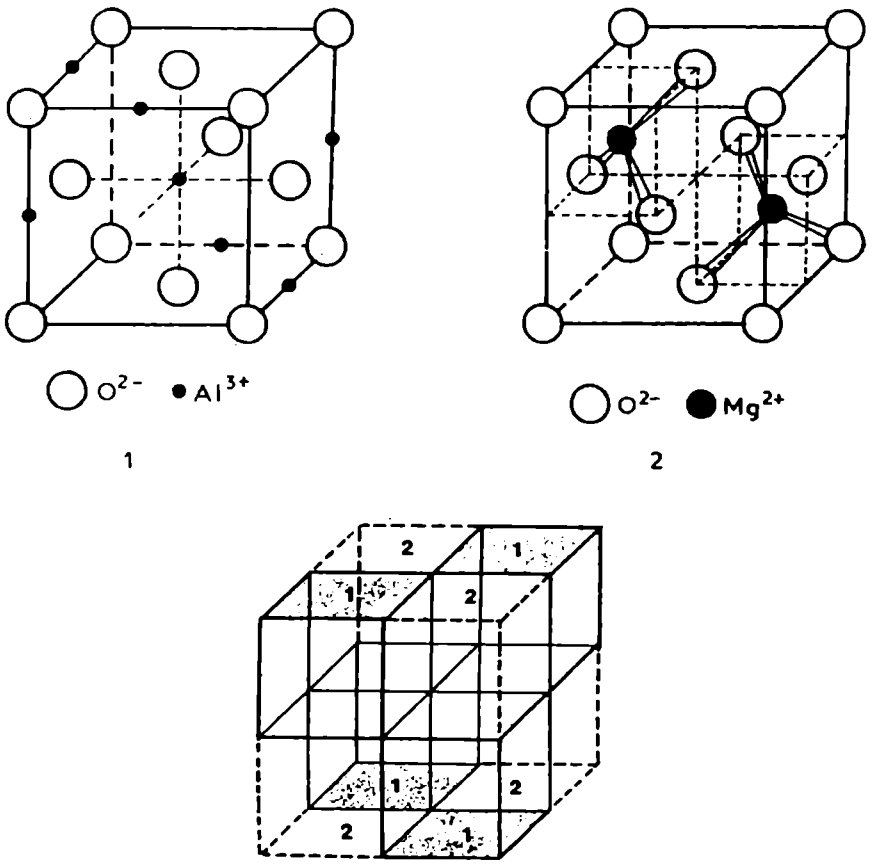


Figure II.16. Maille spinelle.

Ce type de spinelle est dit ***normal***. Il existe une autre structure limite dite spinelle inverse dans laquelle les 8 sites tétraédriques sont remplis par la moitié des ions trivalents et les 16 sites octaédriques par les 8 cations trivalents restant et les 8 cations divalents : $A(AB)O_4$.

Structure de type rutile TiO_2

La maille formée par les ions Ti^{4+} dans le système de coordinence 6 – 3 est quadratique centrée. Les ions O^{2-} forment des octaèdres presque réguliers autour des ions Ti^{4+} (figure II.17).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

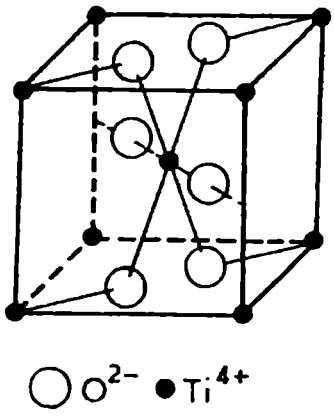


Figure II.17. Structure de type rutile

Structure du pérovskite $CaTiO_3$

La structure est cubique avec, aux sommets du cube, des ions Ba^{2+}, aux centres des faces, des ions O^{2-}, au centre du cube, un ion Ti^{4+} (figure II.18). Les gros ions Ca^{2+} s'assemblent donc avec les ions O^{2-} pour constituer une structure cubique compacte et l'ion Ti^{4+} se place dans les interstices octaédriques formés par les anions.

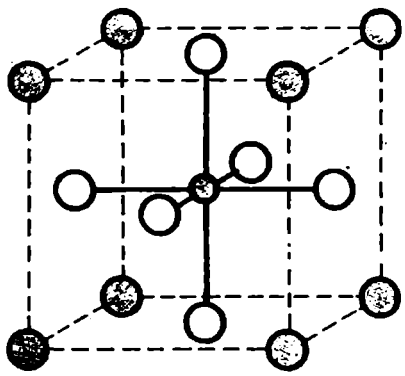


Figure II.18. Structure du pérovskite

Structure de type ilménite $FeTiO_3$

La structure de l'ilménite (ABO_3) peut être décrite comme une structure du type NiAs mais avec seulement deux tiers de sites octaédriques occupés par des cations. Ces derniers sont placés de façon à ce que, le long de l'axe c, il y ait des couches alternatives de cations A et B.

Nous soulignons que dans le cas des structures ioniques compactes, étant donné que les cations sont souvent trop larges pour les sites qu'ils occupent, les anions ne sont pas nécessairement en contact, même si leur arrangement correspond à une structure compacte.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II.9. Les défauts dans les cristaux

Le modèle de l'état cristallin, arrangement triplement périodique d'un motif, s'il est souvent une excellente approximation, ne permet pas d'interpréter toutes les propriétés du solide. En effet, cet ordre parfait peut être entaché de défauts qui peuvent être liés à :

- une température élevée (l'ordre absolu ne règne qu'à des températures voisines de 0 K),
- la non-stœchiométrie,
- la présence d'impuretés,
- le gradient de concentration lors de la formation des cristaux à partir d'un magma fondu ou d'une solution,
- la formation des matériaux polycristallins (le phénomène de cristallisation ne s'effectue pas à partir d'un seul germe mais, le plus souvent, à partir de nombreux germes qui après croissance conduisent à la formation de matériaux polycristallins).

Les défauts cristallins sont habituellement classés en trois catégories :

1) défauts ponctuels,
2) défauts linéaires,
3) défauts surfaciques.

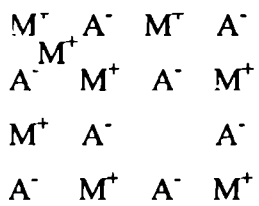
II.9.1. Les défauts ponctuels

Défauts ponctuels dans les cristaux stœchiométriques

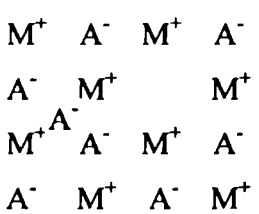
Considérons, par exemple, un composé ionique binaire MA constitué de deux ions monovalents M^+ et A^-, dont l'électroneutralité et la stœchiométrie sont respectées. Les défauts qui peuvent être observés sont :

I. Défauts de Frenkel

- soit un système composé d'une lacune cationique et d'un cation interstitiel :



- soit un système composé d'une lacune anionique et d'un anion interstitiel :



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II. Défaut de Schottky

- soit un système composé de deux lacunes, l'une anionique, l'autre cationique (*défaut de Schottky normal*) :

M^+ A^- M^+ A^-
A^- M^+ M^+
M^+ A^- M^+ A^-
A^- A^- M^+

- soit, très rarement, un système composé d'un anion et d'un cation interstitiels (*défaut anti-Schottky*) :

M^+ A^- M^+ A^-
A^- M^+ M^+ A^- M^+
M^+ A^- M^+ A^- A^-
A^- M^+ A^- M^+

III. Défauts dus à une inversion des positions d'un anion et d'un cation dans le réseau :

M^+ A^- M^+ A^-
A^- M^+ A^- M^+
M^+ $M^+ \leftrightarrow A^-$ A^-
A^- M^+ A^- M^+

<u>Défauts ponctuels dans les cristaux non stœchiométriques</u>

Dans les matériaux inorganiques (oxydes, sels) on observe souvent des écarts à la stoechiométrie qui peuvent, dans certains cas, être très importants et qui sont dus à :

I. Un excès de cation

- soit par formation de lacunes anioniques :

M^+ A^- M^+ A^-
A^- $\ominus$ M^+ M^+
M^+ A^- M^+ A^-
A^- M^+ A^- M^+

La neutralité électrique n'est obtenue que grâce à la présence d'électrons associés aux lacunes anioniques (les électrons sont faiblement liés aux cations en positions adjacentes à la lacune). La lacune anionique ne piège l'électron qu'aux environs de 0 K et s'ionise en perdant cet électron à des températures élevées.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- soit par le passage des cations de la position réticulaire à la position interstitielle, passage qui se réalise d'autant plus facilement que le cation a un volume plus petit, c'est-à-dire une valence plus élevée :

M^+ A^- M^+ A^-
A^- M^+ M^+ $\ominus$ A^- M^+
M^+ A^- M^+ A^-
A^- M^+ A^- M^+

II. Un excès d'anion, qui peut être dû :

- soit à la présence des lacunes cationiques :

M^+ A^- M^+ A^-
A^- M^+ A^- M^{2+}
M^+ A^- A^-
A^- M^+ A^- M^+

- soit, très rarement, à la présence des anions interstitiels :

M^+ A^- M^+ A^-
A^- A^- M^+ A^- M^{2+}
M^+ A^- M^+ A^-
A^- M^+ A^- M^+

L'excès d'anion est compensé soit par l'augmentation de la valence des cations, soit par la diminution correspondante de la valence des anions.

III. La substitution d'atomes étrangers (impuretés) aux atomes du réseau

Un atome étranger remplace dans la structure du cristal un atome du réseau lorsque leurs rayons atomiques sont du même ordre de grandeur. Cette substitution d'atomes peut être compliquée par des problèmes d'équilibre des charges électriques. En ce cas, et pour que l'électroneutralité soit respectée, le remplacement, par exemple, d'un cation divalent par un cation monovalent conduit :

- soit à l'insertion dans la structure cristalline d'un cation monovalent,
- soit à la formation d'une lacune anionique pour chaque deux défauts de substitution,
- soit, si cela est possible, à l'augmentation de valence d'un des cations du réseau.

M^{2+} A^{2-} M^{2+} Y^+ A^{2-}
A^{2-} M^{2+} A^{2-} M^{2+}
X^+ A^{2-} M^{2+} A^{2-}
A^{2-} M^{2+} A^{2-} M^{2+}

M^{2+} A^{2-} X^+ A^{2-}
A^{2-} M^{2+} M^{2+}
X^+ A^{2-} M^{2+} A^{2-}
A^{2-} M^{2+} A^{2-} M^{2+}

M^{2+} A^{2-} M^{2+} A^{2-}
A^{2-} M^{2+} A^{2-} M^{3+}
X^+ A^{2-} M^{2+} A^{2-}
A^{2-} M^{2+} A^{2-} M^{2+}

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pour se placer en position interstitielle, l'atome étranger Y doit être de faible diamètre par rapport à celui des atomes du réseau cristallin.

II.9.2. Centres colorés

Pour expliquer la notion de centre coloré nous allons considérer les cristaux d'halogénures alcalins puisqu'ils sont les plus étudiés. L'exemple le mieux connu est le ***centre F*** (*Farbenzentre*) : un électron piégé dans une lacune anionique :

Cl Na Cl Na Cl
Na ⊖ Na Cl Na
Cl Na Cl Na Cl

Ces électrons, faiblement liés aux cations en positions adjacentes à la lacune anionique, peuvent entrer en vibration lorsqu'ils sont excités, en les absorbant, par des ondes électromagnétiques de certaines fréquences. C'est ainsi que NaCl, habituellement transparent dans le domaine du spectre visible, devient jaune lorsque l'on a crée en son sein des centres colorés F.

Il existe un certain nombre d'autres types de centre coloré :

- ***centre F`*** : deux électrons piégés dans une vacance anionique,
- ***centre F_A***: la lacune anionique qui piège un électron est adjacente à un cation étranger, son domaine d'absorption lumineuse étant quelque peu différent :

Cl Na Cl Na Cl
Na ⊖ K Cl Na
Cl Na Cl Na Cl

- ***centre M*** : une paire de deux centres F adjacents,
- ***centre R*** : trois centres F adjacents localisés dans le plan (111),
- ***centre V*** : est dû à la formation, à partir de deux ions halogène, d'une molécule ionisée Cl_2^-, portant donc une seule charge négative, l'axe de l'ion Cl_2^- étant parallèle à la direction [101] ; on dit que les ions Cl^- ont piégé un trou :

Cl^- Na^+ Cl^- Na^+ Cl^-
Na^+ Cl^- Na^+ Cl^- Na^+
Cl^- Na^+ Cl Na^+ Cl^-

- ***centre H*** : un centre V, les ions Cl_2^- occupant un seul site cristallographique :

Cl^- Na^+ Cl^- Na^+ Cl^-
Na^+ Cl^- (Cl) Na^+ Cl^- Na^+
Cl^- Na^+ Cl^- Na^+ Cl^-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les centres colorés apparaissent à l'irradiation du matériau avec des radiations haute fréquence. On obtient ainsi des cristaux de NaCl contenant un excès de 10^{16} à 10^{19} cations Na^+ par centimètre cube.

II.9.3. Les défauts linéaires

Ces défauts intéressent un plus grand nombre d'atomes que dans les défauts ponctuels, ayant, de ce fait, une influence importante sur les propriétés mécaniques des matériaux.

Les défauts linéaires, appelés ***dislocations***, sont dus aux déplacements d'atomes longeant et entourant une certaine ligne et peuvent être facilement représentés en supposant qu'un cristal idéal subit une contrainte de cisaillement qui provoque le glissement de plans cristallins les uns sur les autres.

On connaît deux types extrêmes de dislocation, dislocation coin et dislocation vis, toutes les autres ayant un caractère intermédiaire.

La dislocation coin est due à la présence d'un demi-plan d'atomes dans la structure du solide (figure II.19):

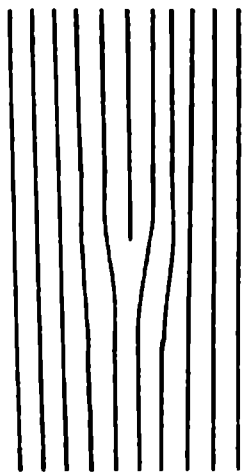


Figure II.19. Dislocation coin.

Les plans d'atomes dans la structure du cristal sont représentés en projection comme des lignes. Ces lignes sont parallèles excepté dans la région où ce demi-plan se termine. Le centre de la région distordue est une ligne qui passe à travers le cristal, perpendiculaire à la feuille de papier, là où le demi-plan se termine ; c'est la ***ligne de dislocation***. Sur la figure II.20 est représentée l'obtention de ces demi-plans lors de l'application d'une contrainte de cisaillement au cristal :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

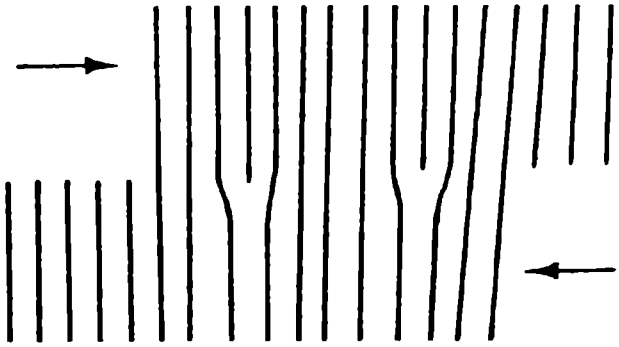


Figure II.20. Formation de dislocations coin.

Sur la figure II.21 on observe une ***dislocation vis*** :

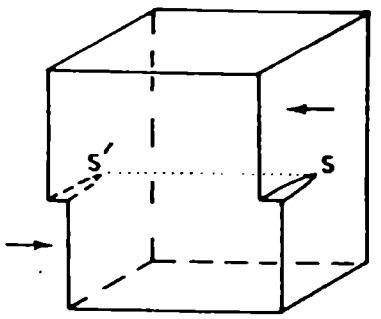


Figure II.21. Dislocation vis.

La ligne SS' représente la ligne de la dislocation vis. Si on continue d'appliquer la contrainte, la ligne SS' peut se déplacer jusqu'à ce qu'elle arrive à la fin du cristal (figure II.22).

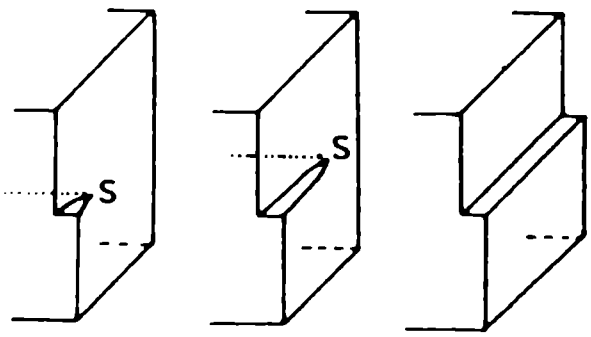


Figure II.22. Déplacement de la ligne de la dislocation vis.

Les dislocations peuvent être nombreuses et très mobiles dans les métaux grâce à l'existence de plans denses et à la nature non directionnelle des liaisons ; elles sont rares et

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

peu mobiles dans les solides covalents et ioniques. De là viennent la ductilité naturelle des métaux et la fragilité des céramiques.

Dans les cristaux ioniques, lorsqu'il existe une dislocation, on observe non seulement une altération des distances mutuelles des ions ou des atomes mais aussi une modification des interactions électrostatiques d'où il découle que l'énergie de création de tels défauts est plus importante dans les cristaux ioniques que dans les métaux. Ces dislocations s'associent parfois par paires, ce qui rétablit la répartition régulière des charges électriques.

II.9.4. Les défauts bidimensionnels

Les défauts bidimensionnels tels que ***les joints de grains*** (voir figure II.23) ont deux origines possibles, à savoir :

- deux cristaux formés à partir de deux germes différents croissent jusqu'à s'accoler, l'ordre des atomes à l'interface entre ces deux cristaux étant perturbé sur une épaisseur de plusieurs distances atomiques ;

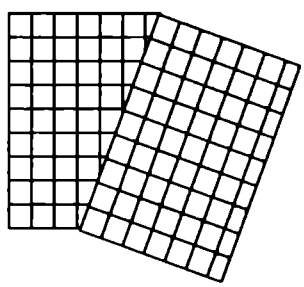


Figure II.23. Représentation schématique d'un joint de grains.

- deux cristaux accolés sont issus d'un même germe mais, dans un certain plan cristallin, s'est produite une modification de la séquence d'empilement des atomes provocant la formation à partir de ce plan d'un nouveau cristal. Ces deux cristaux accolés présentent en général une simple modification angulaire du réseau. On dit qu'il y a formation de ***mâcle*** lorsque le plan de joint de grains est un plan de symétrie. On obtient cette disposition cristalline quand la séquence de formation du cristal de ABCABCABC... passe à ABCABCACBACBA.

Tous ces défauts bidimensionnels induisent un effet de taille en limitant l'étendue des domaines sur lesquels s'étend la périodicité. Ils constituent la microstructure des solides réels qui peut aussi être due à une porosité, à l'existence d'agrégats d'atomes etc. Les effets de taille de la microstructure sont multiples. Un joint de grains est, par exemple, une barrière infranchissable pour une dislocation qui a besoin de la périodicité pour exister et se déplacer.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Plus les grains sont petits dans un polycristal, plus court est le libre parcours moyen de la dislocation. La résistance du matériau est alors inversement proportionnelle à la taille des grains.

II.9.5. Empilement aléatoire

Les structures *cfc* et *hc* sont formées toutes les deux de plans denses d'atomes et ne diffèrent que dans la séquence d'empilement des plans, la séquence du *cfc* étant, comme l'on a déjà vu, ABCABC... et celle du *hc*, ABABAB... On connaît également des structures pour lesquelles la séquence d'empilement des plans denses est aléatoire, ainsi ACBCABAC... C'est ce que l'on appelle ***empilement aléatoire***. (Remarquer que des séquences du type ACCB... sont exclues en pratique : un plan dense ne peut pas être exactement superposé à un autre sans une importante augmentation d'énergie). On le rencontre par exemple dans les petites particules de cobalt. Le cobalt possède deux formes cristallines usuelles, *hc* stable en dessous de 400°C et *cfc* au-dessus. La différence d'énergie entre les deux formes est faible à la température ambiante. Sous certains aspects, on peut considérer une structure à empilement aléatoire comme étant cristalline dans deux dimensions et amorphe dans la troisième. La structure d'un verre est aléatoire dans les trois dimensions.

II.10. Etude de la structure des matériaux par diffraction de rayons X

II.10.1. Introduction

La diffraction de rayons X est de loin la technique la plus importante d'étude de la structure des matériaux cristallins.

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde 1 Å (10^{-10} m) environ. Ils sont produits par la décélération des électrons dans une cible métallique (souvent le cuivre) et par excitation des électrons profonds des atomes de la cible. Le premier mécanisme donne un large spectre continu; le second donne des raies. Le mécanisme de l'apparition des raies est le suivant: un électron incident frappe un électron profond de l'atome, ce dernier étant éjecté et sa place prise par un électron en provenance d'un niveau supérieur qui perd son excès d'énergie sous forme d'un rayonnement X. Si le rayonnement X est le résultat d'une transition entre un niveau quelqonque et le niveau K de l'atome cible, alors il est note K. Le niveau de départ peut être L, M ..., le rayonnement émis étant noté, respectivement, K_α, K_β ....

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II.10.2. Loi de Bragg

Regardons les cristaux comme un empilement de plans parallèles d'atomes qui agissent comme des miroirs pour réfléchir les ondes incidentes, chaque plan ne réfléchissant qu'une petite fraction du rayonnement, comme un miroir légèrement argenté, l'angle d'incidence étant égal à l'angle de réflexion.

On n'obtient des rayons diffractés que lorsque les rayons réfléchis par les plans parallèles (figure II.24) interfèrent de façon additive et une interférence additive apparaît quand la différence de marche est un multiple entier *n* de la longueur d'onde λ, soit:

$$BD + DC = 2\,d\,\sin\theta = n\,\lambda$$

C'est la ***loi de Bragg***. Les réflexions correspondant à n = 2, 3 ... sont dites d'ordre 2, 3 ...; elles correspondent à des différences de marche de 2, 3 ... longueurs d'onde. Dans les travaux modernes, la réflexion d'ordre *n* est considérée comme provenant des plans (nh nk nl) et la loi de Bragg devient:

$$\lambda = 2\,d\,\sin\theta$$

Une première application de la loi de Bragg c'est la détermination de la distance interréticulaire, *d*.

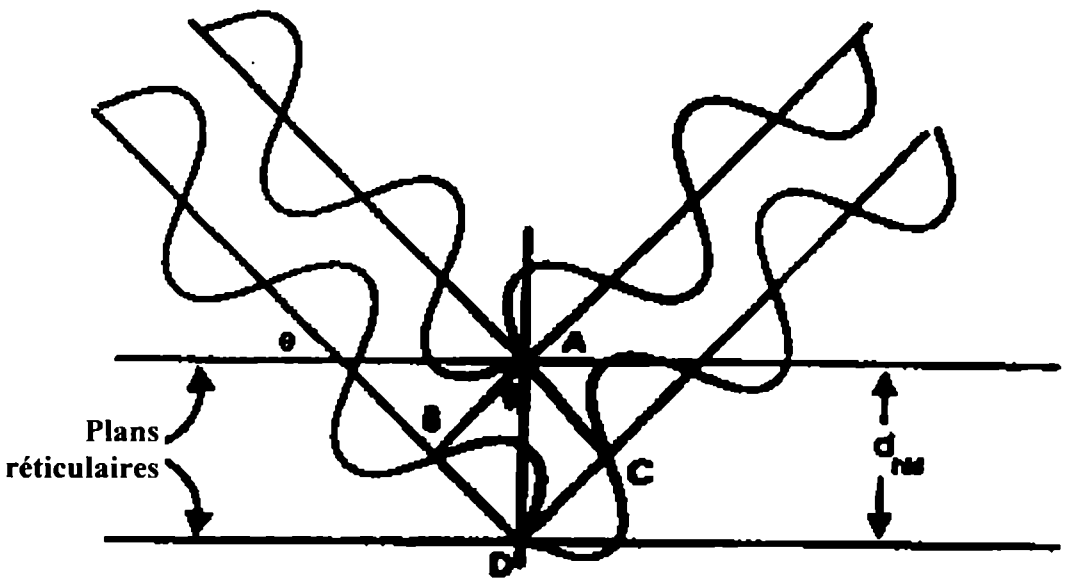


Figure II.24. Diffraction des rayons X sur deux plans d'atomes parallèles.

A noter que la réflexion de Bragg nécessite des longueurs d'onde $\lambda \leq 2d$. Ceci explique pourquoi on ne peut utiliser la lumière visible.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II.10.3. Techniques de diffraction

La loi de Bragg impose une relation entre θ et λ: des rayons X de longueur d'onde λ frappant un cristal sous un angle d'incidence arbitraire ne seront pas, en général, réfléchis. Satisfaire à la loi de Bragg est un pur hasard, et pour créer cet "accident" il est nécessaire de faire varier l'angle ou la longueur d'onde. Les méthodes de diffraction habituelles en analyse de la structure des cristaux ont été imaginés dans ce but. Nous allons en décrire trois.

Méthode de Laue

Dans cette méthode, un monocristal est maintenu immobile dans un faisceau polychromatique de rayons X. Le cristal diffracte seulement les longueurs d'onde λ pour lesquelles il existe des plans séparés d'une distance d et inclinés d'un angle θ tels que la loi de Bragg soit vérifiée. On utilise une source qui produit des rayons X dans une large gamme de longueurs d'onde, de 0,2 à 2 Å environ. Un cylindre percé d'un fin trou axial assure une bonne collimation du faisceau. Les dimensions du monocristal peuvent ne pas excéder 1 mm. Une plaque photographique reçoit les rayons diffractés. Le diagramme de diffraction est formé d'une série de taches (figure II.25). Le diagramme met en évidence la symétrie du cristal: si un cristal possède un axe de symétrie d'ordre 4 parallèle au faisceau, le diagramme de Laue aura une symétrie d'ordre 4.

Figure II.25. Diagramme de Laue d'un cristal de silicium orienté approximativement suivant [100]. Le diagramme est à peu près invariant dans une rotation de $\pi/4$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Méthode du cristal tournant

Dans la méthode du cristal tournant, on fait tourner un monocristal autour d'un axe donné, situé sur le trajet d'un pinceau monochromatique de rayons X. La variation de l'angle θ amène des plans atomiques différents en position de réflexion. Le film est monté sur un support cylindrique dont l'axe est le point sur lequel on a monté l'échantillon monocristallin. Le faisceau est diffracté par un plan cristallin donné quand, au cours de la rotation, l'angle θ satisfait à la relation de Bragg. Les rayons issus de tous les plans parallèles à l'axe vertical de rotation seront situés dans le plan horizontal. Les plans ayant d'autre orientations réfléchiront dans des couches situées au-dessus et au-dessous du plan horizontal.

Méthode des poudres (de Debye-Scherrer)

Dans la méthode des poudres, le faisceau monochromatique incident frappe soit un polycristal à grains très fins, soit un échantillon finement broyé contenu dans un tube capillaire. Dans ce cas, au moins une partie des cristallites seront orientées pour satisfaire à la condition de Bragg pour chaque famille de plans (hkl). Il y aura donc pour chaque famille (hkl) un cône de diffraction, comme présenté sur la figure II.26. Si l'angle de Bragg est θ, alors l'angle formé par les faisceaux diffractés et transmis est 2θ et l'angle du cône est 4θ. L'intersection de ces cônes et du film donne une série d'anneaux concentriques.

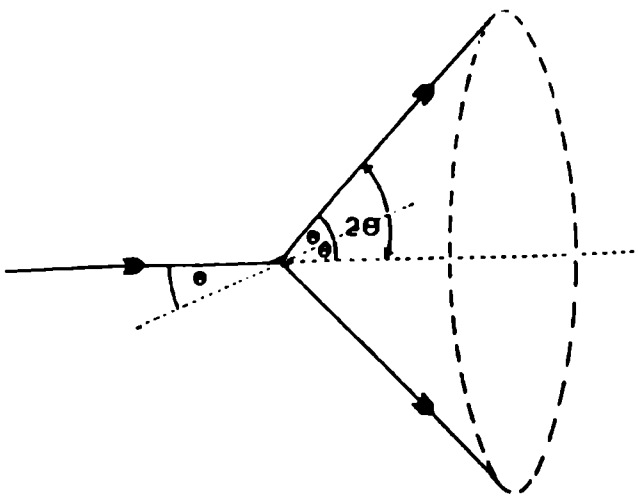


Figure II.26. Formation du cône de diffraction dans la méthode des poudres

Les diffractomètres modernes utilisent des compteurs à scintillation ou des compteurs proportionnels mobiles pour détecter le rayonnement diffracté. Ces détecteurs couplés à un ordinateur permettent l'enrégistrement électronique du diffractogramme.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II.10.4. Facteur atomique de diffusion

Le facteur de diffusion atomique est un nombre qui mesure l'amplitude avec laquelle l'élément atomique considéré diffuse un rayonnement X incident. Les rayons X diffusés par un atome sont le résultat des ondes diffusées par chaque électron de l'atome considéré. Le facteur atomique de diffusion est donc proportionnel au numéro atomique Z de l'atome ou, plus précisément, au nombre d'électrons qu'il possède.

L'intensité des ondes diffusées diminue lorsque l'angle 2θ augmente. Ainsi, par exemple, le pouvoir de diffusion du cuivre est 29 (Z), 14 et 11,5 lorsque l'angle 2θ est égal à 0, 90 et 120°, respectivement.

Il est évident que pour un angle 2θ donné, l'intensité de l'onde diffusée diminue avec la longueur d'onde du rayonnement incident.

La dépendence du facteur atomique de diffusion de Z et de $\sin\theta/\lambda$, a deux conséquences:

1) La majorité des diffractogrammes des matériaux obtenus par la méthode des poudres ne contiennent que des raies peu intenses pour des valeurs élevées (supérieures à 60°) de l'angle 2θ.
2) De par la faible intensité du faisceau diffracté, il est difficile de localiser, en analyse de la structure des cristaux, les atomes légers. Ainsi, les atomes d'hydrogène ne peuvent être localisés que si les autres éléments en présence ont un petit numéro atomique (ex. les cristaux d'hydrure de bore). Si un atome possède un nombre d'électrons aussi élevé que l'oxygène, ce dernier ne peut être facilement localisé qu'en absence d'atomes lourds tels que l'uranium. A cause de leurs numéros atomiques très proches, l'aluminium et le silicium se distinguent difficilement ce qui pose des problèmes pour la détermination de la structure des aluminosilicates.

Remplacer les rayons X par les neutrons dans l'analyse de la structure a l'avantage que, dans ce cas, les facteurs atomiques de diffusion ne sont plus des fonctions simples du numéro atomique. Atomes légers, tels l'hydrogène et le lithium, donnent souvent une forte diffusion des neutrons.

II.10.5. Diffusion des rayons X par un cristal – extinctions systématiques

En principe, chaque famille de plans peut donner une diffraction. Toutefois, en pratique, l'intensité diffusée par certaines familles de plans est nulle ou presque nulle. Il s'agit d'extinctions systématiques. Elles apparaissent lorsque la maille n'est pas primitive ou lorsque des éléments de symétrie tels axes hélicoïdaux ou plans à glissement.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le fer a une structure cubique centrée. Son diagramme de diffraction ne contient pas des raies comme (100), (300), (111) ou (221), mais des raies comme (200), (110) et (222) seront présentes; ici les indices (hkl) sont repérés par rapport à une maille cubique.

Quelle est l'interprétation physique de l'extinction de la réflexion (100)? Dans le réseau cc intervient un plan d'atomes situé à mi-chemin des plans qui limitent la maille cubique (les plans (100) sur la figure II.27) et ayant un pouvoir diffusant égal aux autres plans. Il donne une réflexion ayant un retard de phase de π par rapport au plan (100), anulant ainsi la contribution de ce plan. Par contre, une forte réflexion (200) sera observée car tous les atomes sont situés dans les plans (200) et entre ces plans il n'y a pas d'atomes qui pourraient produire une interférence destructive (figure II.27.c).

Il est facile de démontrer, par des raisonnements analogues, que la réflexion (110) est observée tandis que la réflexion (111) est systématiquement absente.

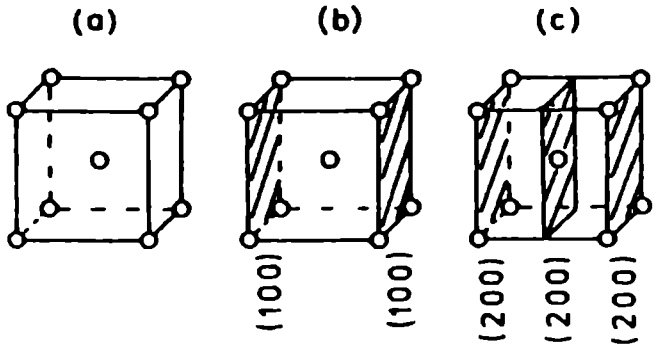


Figure II.27. a) Maille cubique centrée du fer-α, b) plans (100), c) plans (200).

Il existe, pour chaque maille non primitive, une formule simple pour les réflexions observées, présentée dans le tableau II.2.

Tableau II.2. Règles pour les réflexions observées

Type de maille	**Règle pour les réflexions observées**
Primitive, P	–
Centré, I	$h + k + l = 2n$
A faces centrées, F	h, k, l soit des entiers pairs, soit impairs
Centrée sur deux faces opposées, A, B sau C	$k + l = 2n$, $h + l = 2n$ ou $h + k = 2n$
Rhomboédrique, R	$-h + k + l = 3n$ ou $h - k + l = 3n$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

A noter que si des éléments de symétrie tels que les axes hélicoïdaux ou les plans à glissement sont présents, des règles supplémentaires, qui ne seront pas présentés ici, limiteront encore les réflexions observables.

L'apparition des extinctions systématiques est un cas extrême d'interférence destructive entre les faisceaux de rayons X diffusés par les atomes individuels. En particulier, les extinctions systématiques apparaissent lorsqu'un plan d'atomes diffuse des rayons X ayant un retard de phase de π par rapport à ceux diffusés par un deuxième plan d'atomes du même type. (La destruction de la réflexion (100) décrite ci-dessus se produit parce que les plans ont une composition identique.) Deux conditions doivent être donc remplies pour l'apparition des extinctions systématiques: i) les faisceaux diffusés doivent être déphasés de $\lambda/2$ ou π, et ii) avoir la même amplitude (déterminée par les facteurs atomiques de diffusion).

En général, lorsque l'interférence destructive n'est pas complète, sur le diffractogramme étant observées des raies, alors une ou les deux conditions ne sont que partiellement remplies.

Nous allons considérer maintenant la structure de NaCl, cubique à faces centrées. On devrait observer seules les réflexions pour lesquelles tous les indices sont soit des entiers pairs, soit des entiers impairs. Selon cette règle, la réflexion (110), par exemple, serait systématiquement absente. Nous pouvons observer ceci sur la figure II.28.a: les plans (110) contiennent ions Na^+ et Cl^- en nombre égal et des plans de composition identique sont situés à mi-chemin des plans (110). Les deux conditions ci-dessus sont ainsi remplies, une interférence destructive complète étant donc observée.

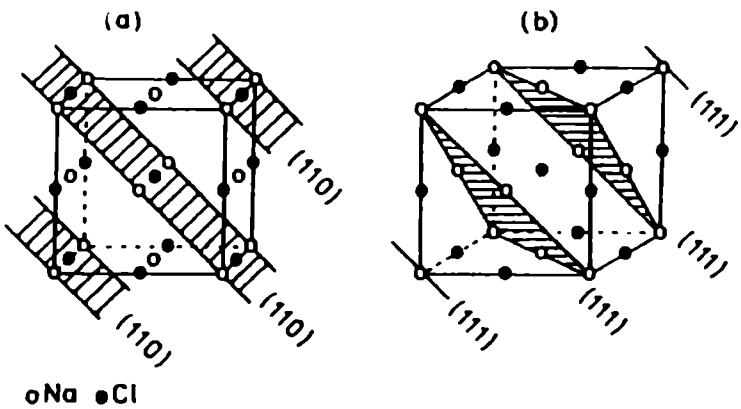


Figure II.28. a) Les plans (110) et b) les plans (111) dans NaCl.

Par contre, dans le cas des plans (111) seule la première des deux conditions est remplie ce qui aura comme résultat l'apparition d'une réflexion permise. Les plans (111) sont

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

représentés sur la figure II.28.b. Ces plans ne contiennent que d'ions Na^+, les ions Cl^- étant situés dans un plan à mi-chemin des plans (111). Ainsi, les rayons X diffusés par les plans d'ions Na^+ et d'ions Cl^- seront en opposition de phase mais, les facteurs de diffusion atomiques étant différents, l'interférence ne sera que partiellement destructive. L'intensité de la réflexion (111) des matériaux ayant la structure de type NaCl ne dépend donc que de la différence entre les numéros atomiques du cation et de l'anion.

II.10.6. Applications

a) Identification qualitative des phases cristallines

La méthode des poudres est principalement utilisée pour l'identification qualitative des phases cristallines ou des composés. Chaque phase cristalline a un spectre de diffraction en poudre propre, pouvant être comme une empreinte à des fins d'identification.

Pour l'identification des matériaux cristallins inconnus on utilise la bibliothèque de spectres de diffraction en poudre (Powder Diffraction File) mise au point par Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), bibliothèque qui contient les diffractogrammes de 35000 matériaux environ.

On peut identifier les phases présentes dans des mélanges mais on peut déterminer aussi leurs proportions en comparant les intensités des raies propres à chacune des phases; des étalons en sont, d'habitude, nécessaires.

La méthode est également utile pour élucider les diagrammes de phase.

b) Détermination de la structure cristalline

Pour obtenir la structure d'un matériau cristallin, on doit procéder à la détermination:

1. de la symétrie du cristal,
2. des dimensions de la maille élémentaire,
3. du nombre Z d'unités structurales (molécules) contenues dans la maille élémentaire,
4. des positions des divers atomes dans la maille.

1. Lorsque le composé que l'on étudie donne naissance à des cristaux portant des faces bien déterminées, l'étude goniométrique suffit en général à préciser la géométrie des cristaux. L'examen des clivages existants est également d'une très grande utilité. L'existence de la pyroélectricité ou de la piézoélectricité est une preuve de l'absence de centre de symétrie dans le cristal. En dehors de ces méthodes purement macroscopiques, l'étude aux rayons X (cf. méthode de Laue) permet de déterminer la symétrie du cristal (voir figure II.24) et de le classifier dans un des sept systèmes cristallins.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. Indexer une maille élémentaire dont les paramètres sont inconnus constitue un problème d'autant plus difficile que la symétrie du cristal est plus basse. Ainsi, par exemple, pour un cristal cubique on peut écrire:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Le problème serait donc de résoudre une équation à deux inconnues: ($h^2 + k^2 + l^2$) et le paramètre de maille, *a*. Par contre, pour un cristal appartenant au système triclinique, caractérisé par la symétrie la plus basse, six paramètres de maille doivent être identifiés: *a, b, c,* α, β et γ.

A l'heure présente, il existe, pour les systèmes de basse symétrie, deux méthodes de calcul sur ordinateur se basant sur:

1) algorithmes, appliquant certaines relations connues de géométrie et cristallographie, qui essayent de déterminer les paramètres de maille;
2) la recherche systématique d'un domaine de solutions (on cherche toutes les solutions possibles dans certaines limites), soit pour les paramètres de maille (l'examen de toutes les valeurs possibles de *a, b, c,* α, β et γ dans certaines limites raisonnables), soit pour les indices de Miller (l'examen de toutes les combinaisons possibles des indices *h, k* et *l* qui pourraient être utilisées pour l'indexation des raies du spectre).

Avant l'apparition des ordinateurs performants ces méthodes ne pouvaient être appliquées, à quelques exceptions près, que pour les cristaux de haute symétrie. De nos jours, l'indexation des cristaux appartenant aux systèmes monoclinique et triclinique c'est de la routine.

3. Les dimensions de la maille élémentaire une fois connues, en connaissant la densité du matériau, la détermination du nombre Z d'unités structurales (molécules) dans la maille ne constitue pas un problème. La maille devant contenir un nombre entier de molécules, la valeur théorique de Z est un nombre entier et la différence entre ce dernier et le nombre trouvé expérimentalement doit pouvoir s'interpréter par l'effet des erreurs expérimentales.

4. La détermination des positions des divers atomes dans la maille est un problème complexe qui implique pratiquement la résolution d'un système d'équations dont les inconnues sont les coordonnées atomiques et les équations, les intensités des raies observées expérimentalement.

L'intensité d'une réflexion observée est proportionnelle au carré du facteur de structure:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$I_{hkl} \sim F_{hkl}^2$$

ce dernier pouvant s'écrire:

$$F_{hkl} = \sum_n f_n \times \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$$

où $cos2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$ est un facteur de phase, f_n est le facteur de diffusion de l'atome n, x_n, y_n et z_n étant les coordonnées de l'atome *n* dans la maille.

Pour CsCl, par exemple, avec l'ion Cl^- en 000 et l'ion Cs^+ en ½ ½ ½, on peut écrire :

$F_{100} = f_{Cl} \cos 2\pi (1 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0) + f_{Cs} \cos 2\pi (1 \cdot 1/2 + 0 \cdot 1/2 + 0 \cdot 1/2)$

$= f_{Cl} \cos (0) + f_{Cs} \cos \pi$

$= f_{Cl} - f_{Cs}$

De la même façon, $F_{110} = f_{Cl} + f_{Cs}$, donc le chlore et le césium diffusent en phase pour la réflexion (110) et en opposition de phase pour la réflexion (100). Par conséquent, l'intensité $I_{110} \sim (f_{Cl} + f_{Cs})^2$ sera supérieure à l'intensité $I_{100} \sim (f_{Cl} - f_{Cs})^2$.

Normalement, le système doit contenir un nombre égal d'équations et d'inconnues mais, en pratique, pour une meilleure qualité de la structure, il est nécessaire de connaître plus d'intensités que de variables et ceci d'autant plus que la structure analysée est plus complexe. De plus, dans la pratique les mesures d'intensité peuvent être influencées d'erreurs considérables.

Pour des structures très complexes et, notamment, si leur symétrie est basse, le nombre de variables peut arriver à 50-100. Dans ces conditions, pour déterminer les positions des atomes dans la maille, des données de diffraction de rayons X par un monocristal qui puisse donner 2000 jusqu'à 3000 intensités, sont absolument nécessaires. (Les méthodes en poudre donnent à peine 200-300 intensités bien nettes.)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

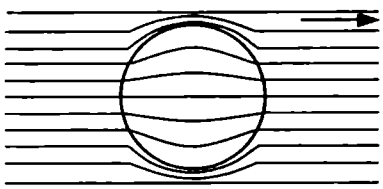
III. MATERIAUX MAGNETIQUES

III.1. Introduction

Les propriétés magnétiques macroscopiques des matériaux sont une conséquence des moments magnétiques associés aux électrons individuels.

Diamagnétisme

Le diamagnétisme est une forme très faible d'aimantation temporaire d'un matériau, qui apparaît seulement en présence d'un champ magnétique extérieur et qui est due à un changement dans le mouvement orbital des électrons. L'intensité du champ magnétique à l'intérieur du matériau (densité du flux, B) est inférieure à celle du champ magnétique extérieur :



les moments magnétiques atomiques temporaires étant orientés dans un sens opposé au champ extérieur :

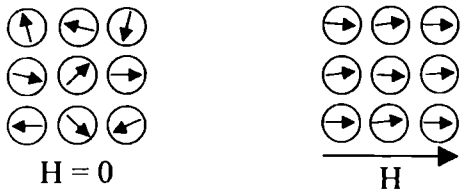
Le diamagnétisme ne présente aucune importance pratique.

Paramagnétisme

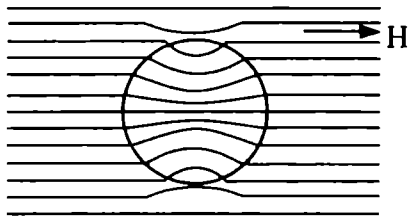
Dans certains matériaux chaque atome possède un moment magnétique permanent dû à l'annulation incomplète des moments de spin et/ou orbitaux des électrons. En l'absence d'un champ magnétique extérieur, les orientations des moments magnétiques atomiques sont aléatoires, l'aimantation macroscopique pour un fragment de matériau étant donc nulle. Entre les dipôles contigus il n'y a pas des interactions mutuelles.

Lorsque le matériau est introduit dans un champ magnétique, les moments atomiques tendent à s'aligner par rotation dans la direction du champ :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



L'intensité du champ magnétique à l'intérieur du matériau est supérieure à celle du champ appliqué :



Leur aimantation étant nulle en l'absence d'un champ magnétique, les matériaux diamagnétiques et paramagnétiques ne sont pas considérés comme matériaux magnétiques.

III.2. Ferromagnétisme. Matériaux ferromagnétiques

Le ferromagnétisme est une forme d'aimantation permanente et très élevée que présente certains matériaux métalliques même en l'absence d'un champ magnétique.

La contribution des moments orbitaux des électrons au moment magnétique du matériau est très faible par rapport à celle des moments de spin.

L'alignement des moments magnétiques de spin des atomes adjacents l'un par rapport à l'autre, même en l'absence d'un champ magnétique extérieur, est dû aux interactions de couplage dont l'origine n'est pas, jusqu'à présent, pleinement comprise.

Cet alignement mutuel des moments magnétiques se réalise dans des régions de volume relativement larges du cristal, appelées ***domaines***. Les domaines adjacents sont séparés par des frontières appelées ***limites de domaines*** à l'intérieur desquelles la direction d'aimantation change graduellement (figure III.1).

Un matériau ferromagnétique non aimanté contient un grand nombre de domaines caractérisés par des orientations d'aimantation différentes, l'aimantation macroscopique, qui est la somme des aimantations de tous les domaines, étant nulle. L'aimantation maximale obtenue par l'alignement mutuel de tous les moments magnétiques du solide dans un champ magnétique, est appelée ***aimantation à saturation***.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

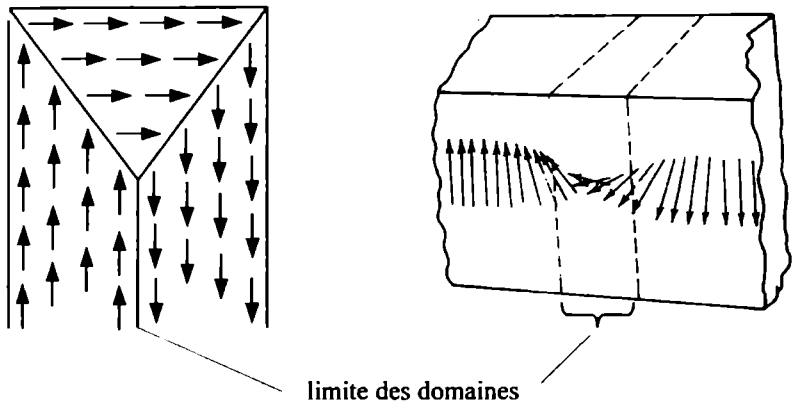
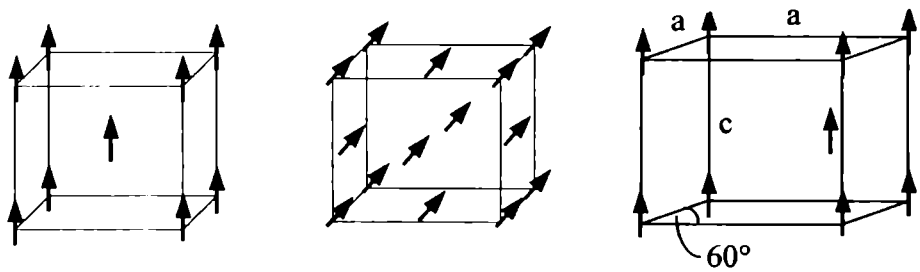


Figure III.1. Structure des domaines d'un matériau magnétique.

Un matériau ferromagnétique non aimanté contient un grand nombre de domaines caractérisés par des orientations d'aimantation différentes, l'aimantation macroscopique, qui est la somme des aimantations de tous les domaines, étant nulle. L'aimantation maximale obtenue par l'alignement mutuel de tous les moments magnétiques du solide dans un champ magnétique, est appelée ***aimantation à saturation***.

La température au-dessus de laquelle les forces de couplage des moments magnétiques sont complètement détruites de façon à ce que le matériau devient paramagnétique même en présence d'un champ magnétique, est appelée ***température critique*** ou ***température de Curie ferromagnétique***, T_C.

Parmi les plus connus matériaux ferromagnétiques on distingue Fe, Co, Ni, Gd et les alliages à base de ces métaux.



α-Fe
T_C = 1043 K

Ni
T_C = 631 K

Co
T_C = 1404 K

Figure III.2. Orientation des moments de dipôle magnétique dans α-Fe, Ni et Co.

Dans α-Fe, cubique centré, les spins pointent dans la direction [100], parallèle à l'arête du cube, tandis que dans Ni, *cfc*, ils pointent dans la direction [111], parallèle à la diagonale du cube. Co affecte le réseau hexagonal compact, les spins étant orientés parallèlement à l'axe

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c de la maille. Le ferromagnétisme n'est donc pas associé à un type particulier de structure cristalline (figure III.2).

Le modèle le plus vraisemblable pour le ferromagnétisme des métaux de transition Fe, Co, Ni, est un modèle de bandes : à l'état atomique, le niveau 4s est, dans les trois cas, complètement occupé. A l'état ferromagnétique, la bande 4s n'est plus complètement occupée, un certain nombre d'électrons étant transférés dans la bande 3d de façon à ce que la configuration du fer, par exemple, n'est plus d^6s^2 mais $d^{7,4}s^{0,6}$. Le fer a un moment net de 2,2 μ_B et, par conséquent, 2,2 électrons d sont, en moyenne, non appariés pour chaque atome de fer. Le nombre de spins non appariés pour Co et Ni à l'état ferromagnétique sont, respectivement, 1,7 et 0,6. Ces valeurs ont été déduites de l'aimantation de saturation de ces métaux.

Il semble que le degré d'interpénétration des orbitales d et la largeur de la bande d, jouent un rôle important dans le comportement magnétique des métaux de la série 3d. Elles sont directement liées à la distance interatomique dans les métaux, qui augmente avec le numéro atomique dans la série 3d. Lorsque la distance interatomique est faible, l'interpénétration des orbitales d est élevée. Dans ce cas la mécanique quantique démontre que les forces d'échange imposent un couplage antiparallèle des spins comme dans le chrome et le manganèse, antiferromagnétiques. Si la distance interatomique augmente, l'interpénétration étant encore élevée, le couplage des spins donne un arrangement parallèle comme dans Fe, Co, Ni. Lorsque la distance interatomique est grande, le couplage est faible et un comportement paramagnétique est observé comme dans le cas de Cu.

III.3. Antiferromagnétisme. Matériaux antiferromagnétiques

L'antiferromagnétisme est une propriété de certains cristaux dont les atomes et les ions possèdent des moments magnétiques orientés alternativement dans un sens et dans l'autre, le moment résultant étant nul.

La majorité des lanthanides ont des structures pourvues d'un ordre magnétique. Ainsi, à part Gd qui est ferromagnétique en dessous de l'ambiante, et exceptant La ($4f^0$), Yb et Lu ($4f^{14}$), tous les autres sont antiferromagnétiques. Les derniers lanthanides de la série, à savoir Tb, Dy, Ho, Er et Tm, forment les deux structures, ferro- et antiferromagnétique, en fonction de la température. Ils passent, en abaissant la température, de l'état paramagnétique à l'état antiferromagnétique et ensuite à l'état ferromagnétique.

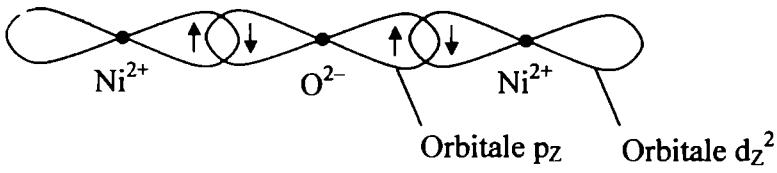
Quelques lanthanides antiferromagnétiques présentent une propriété supplémentaire appelée ***métamagnétisme***. Par exemple, Dy est ferromagnétique en dessous de 85 K et

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

antiferromagnétique au-dessus de cette température, mais en appliquant un champ magnétique l'état ferromagnétique peut être préservé au-dessus de 85 K, jusqu'à la température de Néel, 179 K, température à laquelle le matériau devient paramagnétique.

Caractérisés par un ordre antiferromagnétique à basse température sont aussi les oxydes MnO, FeO, CoO et NiO, pour lesquels les températures de Néel sont respectivement, 120, 198, 271 et 523 K.

L'antiferromagnétisme de NiO, par exemple, pourrait être expliqué par le processus dit de ***superéchange***, schématisé ci-dessous :



Ainsi, l'ion Ni^{2+} possède huit électrons d. Dans un environnement octaédrique il y a deux électrons célibataires dans les orbitales e_g : $d_z{}^2$ et $d_{x^2-y^2}$. Ces orbitales sont orientées de façon à ce qu'elles pointent vers les ions O^{2-} adjacents. Les électrons non appariés des orbitales e_g de Ni^{2+} sont capables d'un couplage magnétique avec les électrons des orbitales p d'oxygène, orbitales p qui contiennent deux électrons appariés chacune. Les ions Ni^{2+} et O^{2-} sont suffisamment proches pour que le couplage de leurs électrons soit possible. Ainsi, un effet de couplage en chaîne a lieu de façon à ce qu'on l'observe dans tout le cristal. Ce fait est très facile à voir si on considère la structure cristalline de NiO (structure du type NaCl) dans la direction [111] quand on observe des couches alternatives de Ni^{2+} et O^{2-}. Par conséquent, chaque deux couches successives d'ions Ni^{2+} sont antiparallèlement couplées.

III.4. Ferrimagnétisme. Matériaux ferrimagnétiques

Les caractéristiques macroscopiques des matériaux ferrimagnétiques sont similaires à celles des matériaux ferromagnétiques, ce qui fait la différence c'est la source des moments magnétiques non nuls.

Les principes du ferrimagnétisme sont illustrés à l'aide des ferrites cubiques de formule générale MFe_2O_4, où M c'est un cation divalent, tel que Fe^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Mg^{2+} etc. Elles ont une structure de spinelle inverse : $[Fe^{3+}]^{tétra}[M^{2+}, Fe^{3+}]^{octa}O_4$. Cette structure consiste en un empilement cubique à faces centrées d'ions O^{2-} de telle façon que dans une maille il y ait 32 ions O^{2-}. Ce ne sont que 8 sites tétraédriques et 16 sites octaédriques de cette supermaille qui sont occupés par des cations (voir figure II.16).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les moments magnétiques des ions placés dans les sites tétraédriques de la structure de spinelle sont antiparallèlement orientés par rapport aux moments des ions placés dans les sites octaédriques. Cette orientation antiparallèle est le résultat du processus de superéchange existant entre les cations et les anions O^{2-} qui les entourent. Ainsi, par exemple, dans le cas de la magnétite (le ferrite prototype), Fe_3O_4, il y a :

- 8 ions Fe^{3+} dans des sites octaédriques,
- 8 ions Fe^{3+} dans les sites tétraédriques,
- 8 ions Fe^{2+} dans les autres sites octaédriques,

de façon à ce que les moments magnétiques d'ions Fe^{3+}s'annulent réciproquement, responsables de l'aimantation du solide étant les ions Fe^{2+} :

	Sites octaédriques	Sites tétraédriques	Moment total
Fe^{3+}	↑↑↑↑↑↑↑↑	↓↓↓↓↓↓↓↓	NUL
Fe^{2+}	↑↑↑↑↑↑↑↑	—	↑↑↑↑↑↑↑↑

Par conséquent, le ferrimagnétisme pourrait être symbolisé

à la différence de ferromagnétisme symbolisé

et d'antiferromagnétisme, symbolisé

L'aimantation à saturation de la magnétite peut être calculée comme étant le produit entre le moment magnétique de spin de chaque ion Fe^{2+} (4 μ_B) et le nombre total d'ions Fe^{2+} de l'échantillon. L'aimantation de saturation peut être contrôlée en jouant sur la composition du ferrite par ajout de certains cations divalents, tels que Ni^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, qui substituent partiellement les ions Fe^{2+}. Bien sûr, il est possible d'obtenir des ferrites mixtes, tels que $(Mn,Mg)Fe_2O_4$, $(Ni,Zn)Fe_2O_4$, l'aimantation à saturation desquels étant contrôlée par variation du rapport des deux cations divalents.

Les grenats, de formule générale $M_3Fe_5O_{12}$, M étant un cation de terres rares, constituent un autre groupe de matériaux ferrimagnétiques. Les cations M^{3+} sont placés dans des sites dodécaédriques de la structure, deux cations Fe^{3+} sont placés dans des sites octaédriques et les trois autres, dans des sites tétraédriques. Le superéchange existant entre les cations et les anions O^{2-} qui les entourent, fait que les moments magnétiques des cations placés dans les sites tétraédriques soient antiparallèlement orientés par rapport à ceux placés

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

dans les sites dodécaédriques et octaédriques, d'où le ferrimagnétisme des grenats. Ils se caractérisent par des températures de Curie allant de 548 jusqu'à 578 K. Un grand avantage des oxydes de type grenat, tels que $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG), c'est que, s'ils ont été correctement préparés, ils sont de très bons isolants. Par exemple, la conductivité de YIG à la température ambiante n'est que $10^{-12}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$. Par contre, dans le cas des ferrites il est nécessaire que tous les ions de fer soient à l'état d'oxydation +3. Sinon, un transfert redox

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$$

peut faire apparaître une conductivité élevée. Fe_3O_4 a, à la température ambiante, une conductivité de 10^2-$10^3\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$, soit de 15 ordres de grandeur supérieure à celle de YIG.

III.5. Hystérésis. Matériaux magnétiques doux et durs

Si un matériau magnétique est initialement non magnétisé, alors l'aimantation variera en fonction du champ magnétique extérieur comme dans la figure III.3. Ainsi, à mesure que le champ extérieur s'intensifie, l'aimantation du matériau augmente, d'abord lentement et ensuite plus vite jusqu'à ce qu'elle devient indépendante du champ magnétique extérieur.

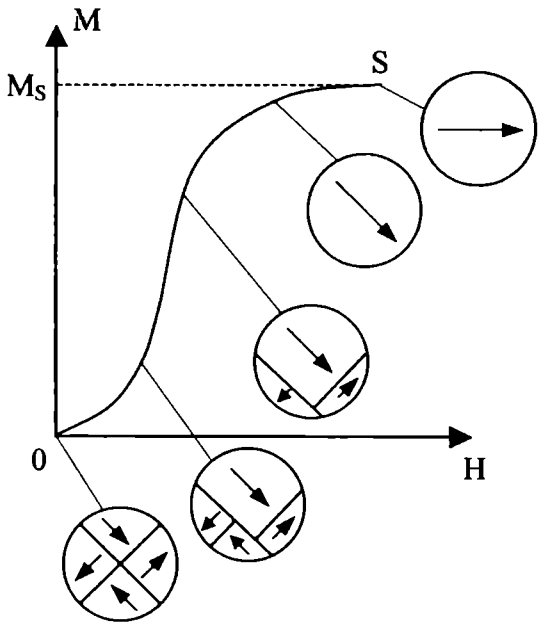


Figure III.3. Variation de l'aimantation d'un matériau initialement non magnétisé en fonction du champ magnétique appliqué.

Au niveau du matériau, au début les moments des domaines sont aléatoirement orientés de sorte que l'aimantation macroscopique du matériau est nulle. A mesure que le champ magnétique extérieur est intensifié, les domaines favorablement orientés par rapport au champ se développent aux dépens des domaines défavorablement orientés, jusqu'à ce que tout

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

le matériau devient un seul domaine aligné dans la direction du champ. C'est à ce point que la saturation est atteinte (point S sur la figure III.3).

Si, à partir du point S, le champ magnétique est réduit, la courbe ne suit plus la voie initiale : l'aimantation diminue moins vite que le champ magnétique extérieur (figure III.4). On observe donc un ***effet d'hystérésis***.

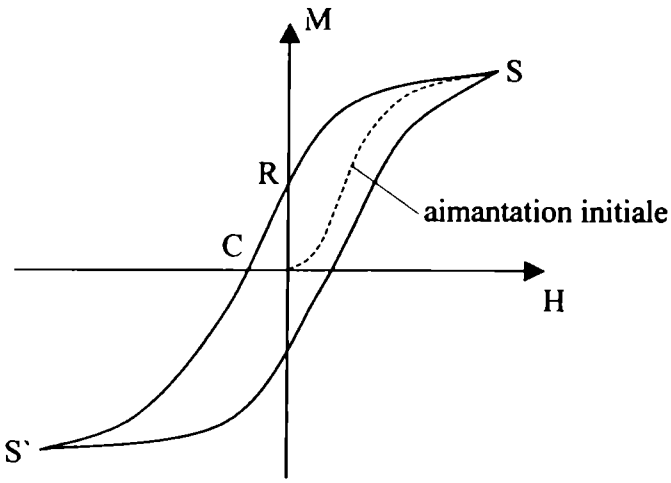


Figure III.4. Boucle d'hystérésis d'un matériau magnétique.

La valeur de l'aimantation au point R, correspondant à un champ magnétique extérieur nul, est nommée rémanence : dans le solide il y a toujours une fraction de volume de domaines orientés dans la même direction de sorte que l'aimantation ne soit pas nulle. Le champ magnétique nécessaire pour annuler l'aimantation du matériau est appelé ***champ coercitif*** (point C).

Si on continue d'intensifier le champ magnétique dans la direction du champ coercitif, la saturation sera de nouveau atteinte, mais dans un sens opposé (point S').

Si l'aimantation de saturation d'un matériau magnétique ne dépend que de la composition, le champ coercitif est sensible plutôt à la structure qu'à la composition. Ainsi, un champ coercitif faible correspond à un déplacement facile des limites des domaines à mesure que le champ appliqué est modifié. Les défauts structuraux, tels que les particules non magnétiques ou les trous de matériau, tendent à limiter le déplacement des limites. Par exemple, dans les aimants AlNiCo le matériau ferromagnétique à base de Ni-Co représente des petites régions cristallines ferromagnétiques dans une matrice à base d'aluminium. Ces petites régions de matériau ferromagnétique sont toutes aimantées dans la même direction, étant très difficile les désaimanter ou les faire changer d'orientation d'aimantation.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'aire de l'intérieur de la boucle d'hystérésis représente une perte d'énergie magnétique par unité de volume de matériau et par cycle aimantation-désaimantation, se manifestant comme la chaleur dégagée dans le matériau.

On appelle ***doux*** un matériau magnétique dont le champ coercitif est faible (< 10 A/m) et qui peut donc s'aimanter facilement sous l'action d'un champ magnétique faible. Cela s'accompagne généralement de perméabilités* très élevées et des pertes magnétiques faibles. On les utilise dans les dispositifs soumis aux champs magnétiques alternatifs, tels que le noyau de transformateur. Parmi les matériaux magnétiques doux on cite les alliages Fe-Si ou Fe-Ni et les ferrites Mn-Zn, Ni-Zn ou Ni-Zn-Cu.

Les matériaux magnétiques doux, s'ils ont une boucle d'hystérésis carrée ou rectangulaire sont utilisés en tant que composants pour le stockage magnétique de l'information (figure III.5). Dans ce cas, un changement brusque de l'orientation d'aimantation a lieu lorsque la valeur du champ coercitif est atteinte. Il n'y a donc que deux orientations d'aimantation possibles, + et –, représentant 0 et 1 dans le système numérique binaire. Quelques ferrites possédant ces caractéristiques constituent des composants essentiels des ordinateurs actuels.

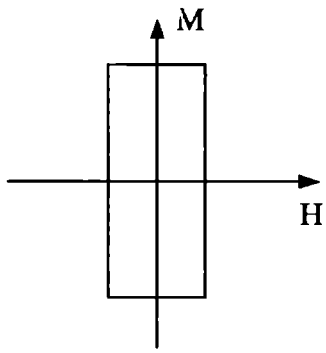


Figure III.5. Boucle d'hystérésis rectangulaire.

A l'inverse d'un matériau doux, on qualifie de ***dur*** un matériau magnétique dont le champ coercitif est très élevé (> 10 kA/m), donc qui s'aimante et se désaimante très difficilement. Il est capable de stocker et de restituer de l'énergie magnétique statique, ce qui est à la base de la réalisation des aimants permanents. Parmi les aimants les plus utilisés aujourd'hui on cite les alliages AlNiCo, Sm-Co (ex. $SmCo_5$), Nd-Fe-B (ex. $Nd_2Fe_{14}B$) et les hexaferrites de Ba ou de Sr (ex. $XFe_{12}O_{19}$). Ces derniers représentent 90% de la production mondiale en poids et 65% du chiffre d'affaires.

* perméabilité = capacité d'un matériau à se laisser traverser par un flux magnétique, exprimée par le rapport de l'induction magnétique créée dans ce matériau au champ magnétique extérieur.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les domaines d'application des aimants sont très vastes. Citons pour exemple ceux des actionneurs (tête de lecture des disques durs), de l'audio (enceintes et écouteurs) et des moteurs électriques (automobile).

III.6. Supraconductivité. Matériaux supraconducteurs

La supraconductivité est, en principe, un phénomène électrique mais les propriétés magnétiques des supraconducteurs sont aussi étonnantes que leurs propriétés électriques.

Pour certains matériaux, la résistivité électrique devient brutalement inférieure à toute valeur mesurable au-dessous d'une certaine température dite ***température critique, T_C***. On dit qu'il y a transition du conducteur de l'état normal à l'état supraconducteur (figure III.6).

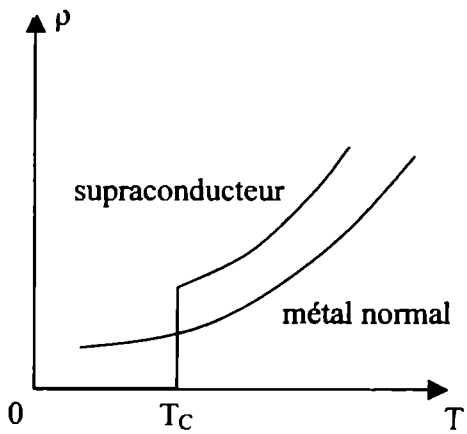


Figure III.6. Variation de la résistivité électrique d'un supraconducteur et d'un métal normal en fonction de température

Les températures critiques de la majorité des matériaux supraconducteurs se situent en dessous de 20 K. On connaît toutefois des matériaux dont la T_C atteint des valeurs supérieures à la température de l'azote liquide.

Une seconde propriété remarquable des supraconducteurs concerne leurs propriétés diamagnétiques, c'est-à-dire leur aptitude à repousser le champ magnétique. Alors que dans l'état normal ($T > T_C$) les lignes de force du champ magnétique ne sont pas déviées par le matériau, il y a, au contraire, dans l'état supraconducteur ($T < T_C$) expulsion du flux magnétique par le matériau. C'est ce qu'on appelle ***l'effet Meissner*** (figure III.7).

Un champ magnétique suffisamment fort a pour effet de détruire la supraconductivité. Le seuil, ou valeur critique, du champ magnétique qui détruit la supraconductivité est noté H_C.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

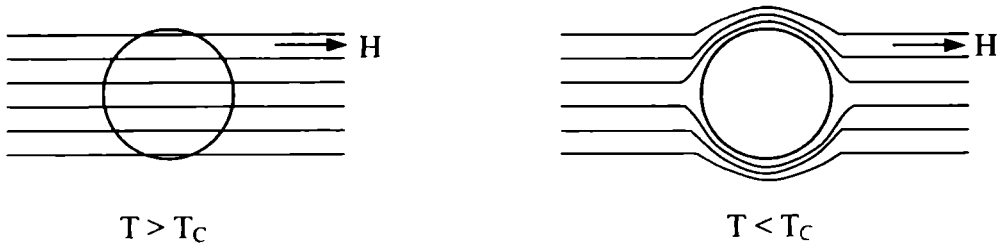


Figure III.7. Effet Meissner.

Un champ magnétique suffisamment fort a pour effet de détruire la supraconductivité. Le seuil, ou valeur critique, du champ magnétique qui détruit la supraconductivité est noté H_C.

Conformément à la réponse magnétique il y a deux types de matériau supraconducteur :

1) ***Matériaux supraconducteurs*** dits ***de première espèce*** (ou ***de type I***) pour lesquels la transition entre l'état supraconducteur et l'état normal se réalise pour une valeur unique du champ critique. Les lignes du champ critique pénètrent le matériau.
2) ***Matériaux supraconducteurs*** dits ***de deuxième espèce*** (ou ***de type II***) pour lesquels la transition entre l'état supraconducteur et l'état normal se réalise graduellement entre deux valeurs critiques du champ critique, champ critique inférieur (H_{C1}) et champ critique supérieur (H_{C2}). Entre H_{C1} et H_{C2} on dit que le matériau est à ***l'état mixte*** caractérisé à la fois par des régions de conduction normale et de supraconduction. Le supraconducteur est parcouru de lignes de flux, ***l'effet Meissner*** étant dit ***incomplet***.

On sait que l'état supraconducteur est un état ou les électrons de conduction sont ordonnés. Cet ordre consiste en la formation de paires d'électrons faiblement associés. Les électrons sont ordonnés à des températures inférieures à la température de transition et désordonnés au-dessus. Ces paires d'électrons se déplacent à travers le réseau sans que des collisions électron-phonon aient lieu. C'est la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS). Cette théorie repose sur le fait que l'énergie libre de l'état supraconducteur est inférieure à celle de l'état normal du même matériau.

A part les alliages métalliques et les composés intermétalliques qui se caractérisent par des températures critiques basses, on connaît aujourd'hui des matériaux céramiques, tels que les cuprates $YBa_2Cu_3O_7$, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ et $HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$, avec des températures critiques aussi élevées que 92, 90 et, respectivement, 135 K. Il est donc clair que plusieurs de ces matériaux sont susceptibles d'être utilisés dans les dispositifs à la température de l'azote liquide. Ainsi, il est possible d'envisager le transport du courant électrique sans perte

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d'énergie, ou du moins de réduire considérablement ces pertes en utilisant des supraconducteurs à haute température critique. Si l'utilisation des supraconducteurs dans les câbles pour les lignes de transport à longue distance est actuellement peu réaliste, il n'est pas de même de leur utilisation dans les transformateurs de puissance, notamment pour les engins de transport ferroviaire dans lesquels ils pourraient réduire du même coup les poids des transformateurs classiques d'environ 50%. Les moteurs électriques dans lesquels le simple remplacement du cuivre par un supraconducteur haute température critique devrait permettre des gains considérables d'énergie, représentant ainsi un vaste champ d'applications. Enfin, l'effet Meissner entraîne des applications potentielles dans le domaine des trains à lévitation magnétique (Maglev).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IV. MATERIAUX DIELECTRIQUES SPECIAUX

IV.1. Introduction

Un ***diélectrique*** est un isolant qui présente ou qui peut présenter une structure de dipôles électriques engendrée par une séparation des entités électriquement chargés positif et négatif au niveau moléculaire ou atomique, dite ***polarisation***.

La polarisation du matériau se réalise dans un champ électrique. Par contre, un champ électrique intense peut exciter un grand nombre d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction du matériau, ayant pour résultat l'apparition d'un courant électrique. Ce phénomène est dit ***percement diélectrique*** étant parfois accompagné de fusions locales, combustions, vaporisations qui produisent la dégradation irréversible du matériau. La valeur du champ électrique à laquelle on observe le percement diélectrique est nommée ***rigidité diélectrique***.

Ces matériaux sont principalement utilisés en électronique (condensateurs électriques etc.). Ils doivent posséder une rigidité diélectrique ainsi qu'une permittivité* élevées.

IV.2. Ferroélectricité. Matériaux ferroélectriques

Les ferroélectriques sont des matériaux diélectriques caractérisés par une polarisation électrique permanente en l'absence d'un champ électrique. Ceux-ci sont les analogues électriques des matériaux ferromagnétiques. Les ferroélectriques présentent, tout comme les ferromagnétiques, une structure de domaines à l'intérieur desquels les moments de dipôle sont orientés parallèlement l'un par rapport à l'autre.

Tandis que pour un diélectrique normal la polarisation du matériau varie linéairement avec le champ électrique appliqué, dans le cas d'un matériau ferroélectrique, un effet d'hystérésis entre la polarisation du matériau et le champ électrique est observé (figure IV.1).

Pour expliquer l'origine des dipôles permanents dans les ferroélectriques, nous allons considérer le titanate de baryum, $BaTiO_3$. Il possède une structure de type perovskite: structure cubique avec, aux sommets du cube, des ions Ba^{2+}, aux centres des faces, des ions O^{2-}, au centre du cube, un ion Ti^{4+} (voir figure II.18). Au-dessous de la température de Curie, la structure est légèrement déformée, les ions Ba^{2+} et Ti^{4+} se déplaçant par rapport aux ions O^{2-}, le résultat étant l'apparition d'un moment dipolaire. Il est possible que les ions O^{2-} du haut et du bas se déplacent vers le bas (figure IV.2).

---

* Permitivité ou constante diélectrique = grandeur caractéristique d'un diélectrique exprimée par le rapport de l'induction électrique au champ électrique appliqué.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

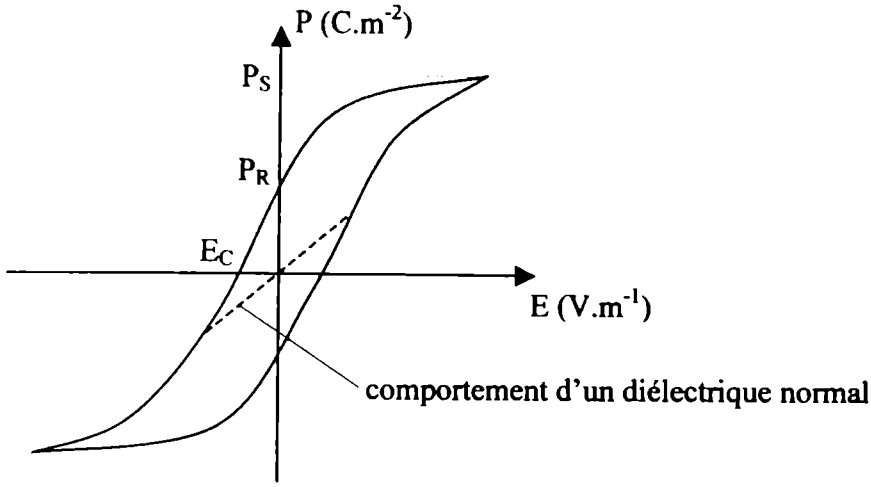


Figure IV.1. Boucle d'hystérésis des matériaux ferroélectriques (P_S – polarisation de saturation, P_R – polarisation rémanente, E_C – champ coercitif).

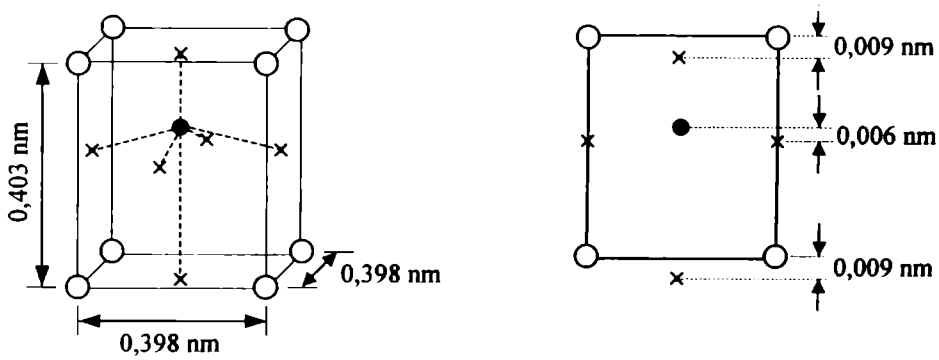


Figure IV.2. Structure de $BaTiO_3$ au-dessous de la T_C. A gauche, projection de cette structure dans un plan parallèle aux plans (100).

Dans la structure de $BaTiO_3$ au-dessous de la température critique, chaque octaèdre TiO_6 est donc polarisé. Il y a six orientations équivalentes pour la polarisation spontanée, de façon à ce que le matériau peut se trouver dans un ***état paraélectrique*** en l'absence d'un champ électrique.

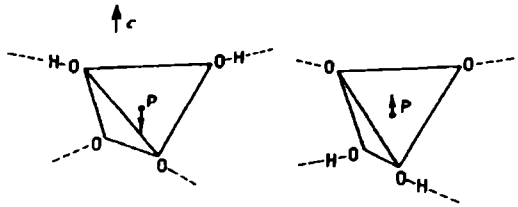
Si le solide est chauffé au-dessus de T_C (393 K pour $BaTiO_3$) la maille deviendra cubique, tous les ions y occupant des positions symétriques, le résultat étant la disparition du moment de dipôle, donc de la ferroélectricité.

Les matériaux ferroélectriques ont été classés en deux groupes principaux :

1) ***Matériaux ferroélectriques ordre-désordre*** : comprennent des cristaux à liaison hydrogène pour lesquels le mouvement des protons est relié aux propriétés ferroélectriques. C'est le cas du phosphate diacide de potassium (KH_2PO_4) et des sels

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

isomorphes. Il a été montré par diffraction de neutrons que la distribution protonique le long de la liaison hydrogène, au-dessus de la température critique, est allongée symétriquement. Au-dessous de T_C, la distribution protonique est plus concentrée et asymétrique par rapport aux ions voisins ; une extrémité de la liaison hydrogène est préférée à l'autre par le proton :

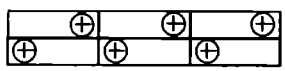


2) ***Matériaux ferroélectriques displacifs (à déplacement de structure)*** : comprennent les structures cristallines ioniques proches de la pérovskite et de l'ilménite. On cite $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $LiNbO_3$, $KNbO_3$ dont les températures critiques sont, respectivement, 393, 763, 1483 et 707 K.

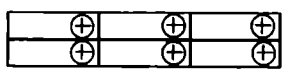
IV.3. Antiferroélectricité. Matériaux antiferroélectriques

Le déplacement en sens opposés des lignes voisines d'ions dans la structure de la pérovskite est la caractéristique des matériaux antiferroélectriques. Cette déformation, même si elle ne provoque pas une polarisation spontanée, peut être accompagnée de changements de la constante diélectrique du matériau.

Cette déformation peut être symbolisée ainsi :



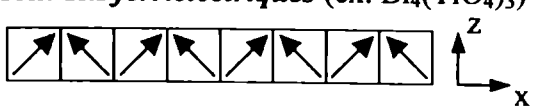
par rapport à la déformation ferroélectrique, symbolisée :



Parmi les cristaux antiferroélectriques nous citons $PbZrO_3$, $NaNbO_3$, $NH_4H_2PO_4$ dont les températures critiques sont, respectivement, 506, 911 et 148 K.

En présence d'un champ électrique, la structure antiferroélectrique peut être transformée en une structure ferroélectrique, l'intensité du champ électrique étant en fonction de la température (figure IV.3).

Les matériaux dont la structure est antiferroélectrique seulement dans certaines directions (x, par exemple) sont dits ***ferriélectriques*** (ex. $Bi_4(TiO_4)_3$) :



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

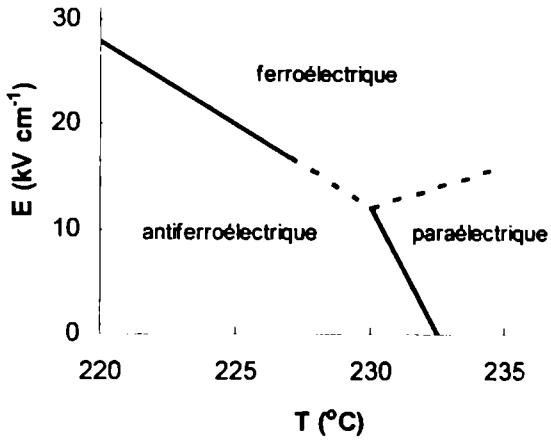


Figure IV.3. Transformation de la structure antiferroélectrique en structure ferroélectrique ou paraélectrique en fonction du champ électrique appliqué et de température.

IV.4. Pyroélectricité. Matériaux pyroélectriques

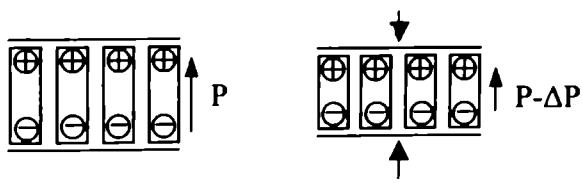
Dans certains cristaux, le moment dipolaire ferroélectrique peut rester inchangé sous l'action du champ électrique maximal qu'il soit possible d'appliquer sans causer de dommage au cristal. Par contre, une variation de température fait varier le moment dipolaire de ces cristaux qui sont dits ***pyroélectriques***. Cet effet s'explique par la modification des dimensions (i.e. longueurs) des dipôles lors de l'expansion thermique du cristal.

$LiNbO_3$ et le sulfate de tri-glycine sont des cristaux pyroélectriques. Ils sont principalement utilisés comme détecteurs pour la radiation infrarouge.

IV.5. Piézoélectricité. Matériaux piézoélectriques

La piézoélectricité est une propriété électrique de certains matériaux qui consiste en l'apparition des charges électriques à la surface d'un cristal soumis à une contrainte appliquée sur deux faces opposées (***effet direct***) ou, inversement, la variation des dimensions d'un cristal quand on lui applique une tension électrique (***effet inverse***).

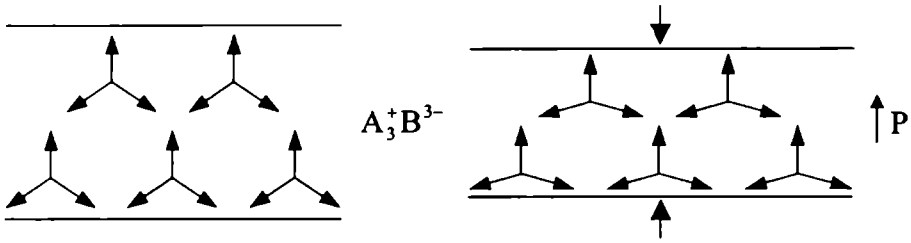
Tous les cristaux à l'état ferroélectrique sont aussi piézoélectriques : une contrainte appliquée au cristal change la polarisation électrique :



- au repos - - sous contrainte -

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Un cristal peut être piézoélectrique sans être ferroélectrique : un exemple schématique d'une telle structure est montré à la figure suivante :



- au repos - - sous contrainte -

Au repos, la somme des trois moments dipolaires est nulle, tandis que sous contrainte elle ne l'est plus, le cristal étant donc polarisé.

Les cristaux piézoélectriques sont utilisés comme transducteurs pour transformer l'énergie mécanique en énergie électrique et vice versa. Les applications pratiques sont diverses : les microphones, les sonars, les générateurs ultrasoniques etc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

V. MATERIAUX CONDUCTEURS

V.1. Conducteurs métalliques. Théorie des bandes

La théorie des bandes explique la conductivité électrique des matériaux métalliques. Nous allons rappeler cette théorie en considérant l'exemple de Li, le conducteur métallique le plus simple.

Dans un réseau métallique de Li contenant N atomes, la combinaison linéaire des N orbitales atomiques de valence 2s et des 3N autres orbitales 2p va donner N orbitales métalliques 2s et, respectivement, 3N orbitales métalliques 2p délocalisées à travers tout le réseau. Ces N orbitales métalliques 2s et ces 3N orbitales métalliques 2p ont des énergies très voisines : elles constituent deux ***bandes d'énergie***, la bande 2s et la bande 2p qui, de surcroît, se superposent (figure V.1). Une bande d'énergie, d'après le principe d'exclusion de Pauli, ne peut renfermer que 2N électrons à spins antiparallèles. La bande 2s de Li ne renferme que N électrons, étant donc à moitié remplie à 0 K.

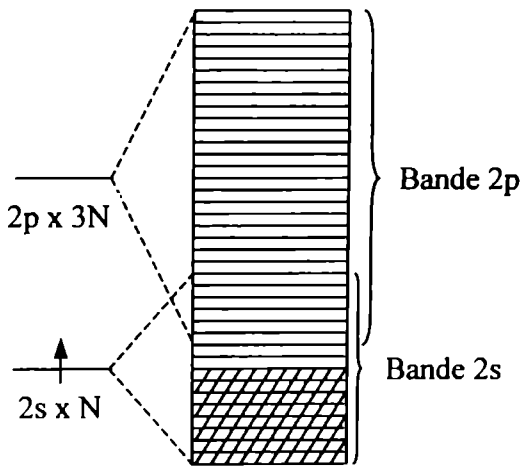


Figure V.1. Structure des bandes de Li.

Les niveaux des bandes 2s et 2p de plus grande énergie, vides à 0 K, forment la ***bande de conduction***. La moitié inférieure de la bande d'énergie 2s, remplie d'électrons à 0 K, est dite ***bande de valence***.

Les énergies des différentes orbitales métalliques d'une même bande étant très voisines, les électrons peuvent passer facilement sur une orbitale vide immédiatement supérieure, appartenant à la bande de conduction, sous l'action de l'énergie thermique à des températures supérieures à 0 K, et se déplacer sous l'action d'un champ électrique. C'est ainsi donc qu'on explique la conductivité électronique des métaux. Compte tenu qu'une bande

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

saturée ne conduit pas le courant électrique, la superposition des bandes est responsable pour les propriétés de conduction métallique pour, par exemple, les métaux alcalino-terreux.

Les caractéristiques des conducteurs métalliques peuvent être résumées ainsi :

- une proportion importante d'électrons de valence sont libres à se déplacer dans la structure du matériau, ceux-ci étant complètement délocalisés ;
- la théorie des bandes explique la conductivité élevée des conducteurs métalliques : il y a superposition énergétique de la bande de conduction et de la bande de valence ;
- les collisions entre les électrons libres et les phonons sont responsables pour la résistivité résiduelle et pour la perte de chaleur lorsque le métal est traversé par un courant électrique ;
- la résistance électrique varie linéairement avec la température : $R = R_0 (1 + \alpha T)$.

La conductivité métallique peut également apparaître dans des matériaux tels que certains oxydes ou sulfures où les atomes métalliques sont capables de former un sous-réseau par superposition des orbitales de valence, ou certains systèmes organiques conjugués, tels que le polyacétylène dopé.

Par exemple, dans les oxydes TiO et VO, qui ont une structure du type NaCl, les orbitales d_{xy}, d_{xz} et d_{yz} de l'ion métallique s'interpénètrent fortement formant une bande t_{2g} large occupée partiellement d'électrons (figure V.2). Ces deux oxydes possèdent, par conséquent, une conductivité presque métallique (environ $10^3\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ à 25°C).

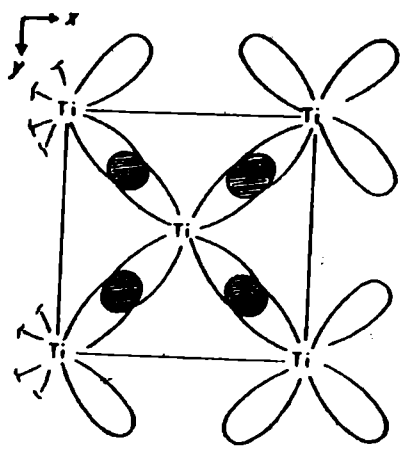


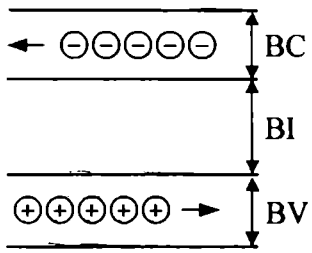
Figure V.2. Superposition des orbitales t_{2g} de Ti dans TiO.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VI. MATERIAUX SEMICONDUCTEURS

VI.1. Caractéristiques générales

- Entre la bande de valence (B.V.), complètement occupée, et la bande de conduction (B.C.), complètement vide, il y a une ***bande interdite*** (B.I.) de largeur allant de 0,5 à 3 eV.
- En général, ***le nombre d'électrons mobiles est petit***, pouvant être augmenté soit par l'augmentation de la température de façon qu'un grand nombre d'électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction, soit par dopage avec des impuretés, en engendrant ainsi les porteurs de charge, i.e. électrons mobiles et/ou trous positifs.
- On distingue ***deux mécanismes de conduction***: par l'intermédiaire des électrons mobiles de la bande de conduction et par l'intermédiaire des trous positifs de la bande de valence.



- Dans certains cas. la transition de l'électron de la bande de valence à la bande de conduction peut également se réaliser par l'absorption d'une radiation de longueur d'onde appropriée; la conductivité ainsi résultée est dite ***photoconductivité***. Par exemple, CdS, caractérisé par une largeur de la bande interdite assez élevée, soit 2,45 eV, absorbe de la lumière devenant photoconducteur.

VI.2. Semiconducteurs intrinsèques

Un ***semiconducteur intrinsèque*** est un matériau pur dont le nombre d'électrons de la bande de conduction dépend de la largeur de la bande interdite et de température. Le silicium pur en est un.

Structure des bandes de Si

Chaque orbitale hydridée en sp^3 de Si s'interpénètre avec une orbitale similaire d'un atome voisin résultant une paire d'orbitales moléculaires, une liante, σ, et l'autre antiliante, σ^*. Chaque orbitale liante renferme deux électrons à spins antiparallèles. La superposition des orbitales liantes de tous les atomes du cristal a pour résultat la formation d'une bande σ, la bande de valence. Par la superposition des orbitales antiliantes, σ^*, se forme la bande de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

conduction. La bande de valence est complètement occupée d'électrons, la bande de conduction étant vide.

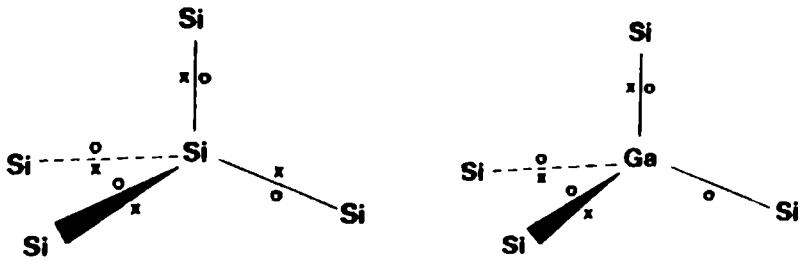
Le germanium et le diamant possèdent, tous les deux, la même structure des bandes. Tandis que pour le diamant la largeur de la bande interdite vaut 6 eV, celui-ci étant un isolant, pour Si et Ge elle vaut respectivement 1,1 et 0,7 eV, ceux-ci étant des semiconducteurs. Les deux mécanismes sont responsables pour leur conduction, le nombre d'électrons mobiles étant égal à celui des trous positifs.

VI.3. Semiconducteurs extrinsèques

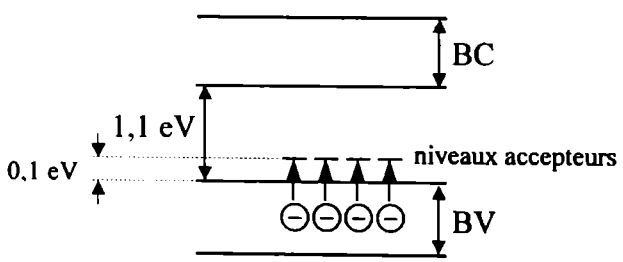
Le silicium peut être transformé dans un semiconducteur extrinsèque par dopage avec un élement du III^{e} ou du V^{e} groupe du tableau périodique, la teneur en dope étant en général de l'ordre d'une fraction de pourcent.

Le dopage du silicium avec du gallium

Dans ce cas, les atomes Ga remplacent des atomes Si du réseau. Ga ne possède que 3 électrons de valence et, par conséquent, une des 4 liaisons Ga-Si manque d'un électron:



Le niveau d'énergie associé à chaque liaison monoélectronique Ga-Si n'appartient pas à la bande de valence de Si, mais il forme un niveau discret dans la bande interdite du cristal, juste au-dessus de la bande de valence. Ce niveau est dit ***accepteur*** parce qu'il est capable d'accepter un électron.



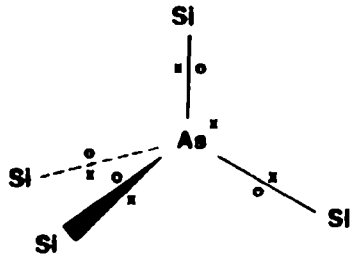
A la température ambiante, les électrons de la bande de valence ont une énergie thermique suffisamment élevée pour passer facilement sur les niveaux accepteurs. Si la teneur

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

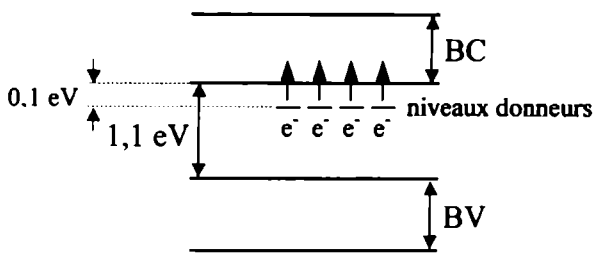
en Ga reste faible, ceux-ci sont des niveaux discrets, les électrons qui y sont placés ne pouvant pas participer directement à la conduction. Responsables pour la conduction sont, dans ce cas, les trous positifs formés dans la bande de valence suite au passage des électrons sur les niveaux accepteurs. Le silicium dopé Ga est donc un ***semiconducteur du type p***.

Le dopage du silicium avec l'arsénic

Si on dope le silicium avec un élement pentavalent, tel que As, cet élement aura un électron de plus par rapport au nombre d'électrons nécessaires pour former quatre liaisons covalentes Si-As.



Ces électrons excédentaires occupent des niveaux discrets placés juste en dessous de la bande de conduction.



Ces niveaux se comportent comme des ***niveaux donneurs***, les électrons qui y sont placés possédant une énergie thermique suffisante pour passer dans la bande de conduction où ils sont quasi libres. Un tel matériau est dit ***semiconducteur du type n***.

A ce point, il faut noter qu'en augmentant la température, le nombre de sauts d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction, donc la concentration des porteurs de charge intrinsèques, croît. A des températures suffisamment élevées, la concentration des porteurs intrinsèques dépasse la concentration des porteurs extrinsèques et le comportament du semiconducteur redevient intrinsèque, comme le montre la figure VI.1.

La conductivité électrique des semiconducteurs extrinsèques peut être contrôlée avec précision en contrôlant la teneur en dope.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

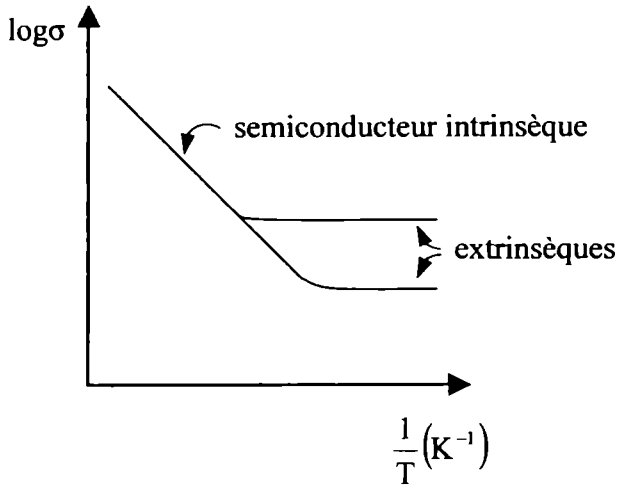


Figure VI.1. Effet de la température sur la conductivité électrique des semiconducteurs.

VI.4. Les oxydes semiconducteurs. Etude des défauts ponctuels

La semiconductivité d'oxydes purs résulte de leur écart à la stœchiométrie qui se manifeste par l'apparition de divers types de défauts: lacunes anioniques, lacunes cationiques, cations interstitiels avec ou sans changement de valence. Il est fortement improbable de trouver des anions O^{2-} interstitiels à cause de leur fort encombrement (rayon ionique r_i de O^{2-} est égal à 1,4 Å; rapport $r_i(O^{2-})/r_i(M^{n+}) \approx 2$) qui provoquerait de fortes distorsions du réseau.

VI.4.1. Oxydes semiconducteurs de type n

Dans les oxydes semiconducteurs de type n, l'oxygène anionique est sous-stœchiométrique ce qui se traduit par l'existence, soit de cations interstitiels, soit de lacunes anioniques.

Oxydes aux cations interstitiels

Nous allons prendre pour exemple l'oxyde de zinc. Dans ce cas, l'ion Zn^{2+} interstitiel, noté $ZnO^{\cdot\cdot}$, se forme selon l'équilibre:

$$ZnO \rightleftharpoons ZnO^{\cdot\cdot} + 1/2O_{2(g)} + 2\ominus$$

ou, s'il y a changement de valence de l'ion interstitiel:

$$ZnO \rightleftharpoons ZnO^{\cdot} + 1/2O_{2_{(g)}} + \ominus$$

Les électrons,$\ominus$, occupent des niveaux énergétiques placés en dessous de la bande de conduction du solide, soit des niveaux donneurs. Ils peuvent donc passer dans la bande de conduction en étant ainsi responsables de la conductivité du solide.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La loi d'action de masse appliquée, par exemple, au dernier équilibre:

$$K = [ZnO^{\bullet}]\,[\ominus]\,(P_{O_2})^{1/2}$$

(la non stœchiométrie étant un phénomène limité, l'équilibre est peu déplacé vers la droite et, par conséquent, [ZnO] ≈ const.)

combinée à la condition d'électroneutralité du solide:

$$[ZnO^{\bullet}] = [\ominus]$$

conduit à la relation

$$[\ominus] = K^{1/2}\,(P_{O_2})^{-1/4}$$

Mais $\sigma \sim [\ominus]$, alors $\sigma \sim (P_{O_2})^{-1/4}$, c'est-à-dire que la conductivité du matériau est uniquement dépendante de la pression partielle en oxygène.

Dans le cas du premier équilibre, suivant le même type de calcul, on obtient $\sigma \sim (P_{O_2})^{-1/6}$.

Ainsi donc, si la pente des isothermes linéaires $\log\sigma = f(\log P_{O_2})$ est égale à –1/4 ou –1/6, c'est que le principal défaut de structure est constitué de cations $ZnO^{\bullet}$ ou, respectivement, $ZnO^{\bullet\bullet}$.

Expérimentalement on trouve pour ZnO, $\sigma \sim (P_{O_2})^{-1/n}$, avec $4 < n < 5$, ce qui mène à la conclusion que le solide contient plus d'ions $ZnO^{\bullet}$ que d'ions $ZnO^{\bullet\bullet}$.

<u>Oxydes aux lacunes anioniques</u>

Nous allons prendre pour exemple TiO_2. Les lacunes anioniques se forment par perte d'oxygène selon l'équilibre:

$$O^{2-} \rightleftharpoons 1/2O_{2(g)} + O\square$$

où O□ est une lacune anionique avec deux électrons piégés (entité neutre par rapport au réseau). Elle peut s'ioniser une ou deux fois perdant un ou simultanément deux électrons qui passent dans la bande de conduction y étant responsables de la conductivité du solide:

$$O\square \rightleftharpoons O\square^{\bullet} + \ominus$$

$$O\square^{\bullet} \rightleftharpoons O\square^{\bullet\bullet} + \ominus$$

Il peut donc exister les équilibres:

$$O^{2-} \rightleftharpoons 1/2O_{2(g)} + O\square^{\bullet} + \ominus$$

ou

$$O^{2-} \rightleftharpoons 1/2O_{2(g)} + O\square^{\bullet\bullet} + 2\ominus$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La loi d'action de masse pour, par exemple, ce dernier équilibre:

$$K = (P_{O_2})^{1/2} [O\square^{\cdot\cdot}] [\ominus]^2$$

combinée à la condition d'électroneutralité du cristal

$$[\ominus] = 2 [O\square^{\cdot\cdot}]$$

conduit à la relation

$$[\ominus] = (2K)^{1/3} (P_{O_2})^{-1/6}.$$

Mais, $\sigma \sim [\ominus]$, alors $\sigma \sim (P_{O_2})^{-1/6}$.

Lorsque les lacunes anioniques sont monoionisées, $\sigma \sim (P_{O_2})^{-1/4}$.

Comme dans le cas précédent, la conductivité électrique du matériau est uniquement dépendante de la pression partielle en oxygène. Si la pente de l'isotherme linéaire $\log\sigma = f(\log P_{O_2})$ est égale à –1/6 ou –1/4, c'est que le principal défaut de structure est constitué de lacunes anioniques deux fois ou une fois ionisées, respectivement.

Habituellement pour TiO_2 l'ionisation s'arrête au premier stade, des lacunes anioniques deux fois ionisées se rencontrant seulement à haute température (au-delà de 900-1000°C).

En conclusion, lorsque la pente isothermes $\log\sigma = f(\log P_{O_2})$ d'un oxyde est égale à ***–1/n***, alors le matériau est caractérisé par des défauts ponctuels, soit du type métal en position interstitielle, soit du type lacune d'oxygène, étant un ***semiconducteur de type n***.

La différence entre les deux types de défauts ponctuels est réalisée par ***diffraction de rayons X*** (le paramètre de maille d'un solide aux cations interstitiels est supérieur à celui du solide stœchiométrique, tandis que le paramètre de maille d'un solide aux lacunes anioniques en est inférieur) et par ***mesures de densité*** (la densité d'un solide aux cations interstitiels est plus grande que celle du solide stœchiométrique, tandis que celle d'un solide aux lacunes anioniques en est plus petite).

VI.4.2. Oxydes semiconducteurs de type p (semiconducteurs à valence controlée)

Nous allons prendre pour exemple l'oxyde de nickel. Le défaut principal de structure est dans ce cas l'existence de ***lacunes cationiques***:

$$2Ni^{2+} + 1/2O_2 \rightleftharpoons O^{2-} + 2Ni^{3+} + Ni\square''$$

Il a été montré que la présence d'ions Ni^{3+} dans le solide lui confère des propriétés conductrices, la conductivité σ étant proportionnelle à la concentration des ions Ni^{3+} qui sont associés à des trous positifs ($Ni^{3+} \equiv \oplus$). La conductivité est en fait due au transfert

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

électronique entre les ions Ni^{2+} et Ni^{3+}. Il apparaît ainsi que les ions Ni^{3+} se déplaceraient mais dans une direction opposée au transfert électronique. Le NiO est donc un semiconducteur de type p.

La loi d'action de masse appliquée à l'équilibre ci-dessus:

$$K = [Ni^{3+}]^2 [Ni\square''] (P_{O_2})^{-1/2}$$

combinée à la condition d'électroneutralité du cristal:

$$[Ni^{3+}] = 2[Ni\square'']$$

conduit à la relation

$$[Ni^{3+}] = (2K)^{1/3} (P_{O_2})^{1/6}.$$

Mais $\sigma \sim [Ni^{3+}]$, alors $\sigma \sim (P_{O_2})^{1/6}$. La conductivité électrique du matériau est uniquement dépendante de la pression partielle en oxygène. Par contre, si la pente de l'isotherme linéaire $\log\sigma = f(\log P_{O_2})$ est égale à $+1/p$, alors le principal défaut de structure est constitué de ***lacunes cationiques***.

En général, pour un solide de formule générale M_aX_b, le type de défaut ponctuel peut être déterminé par l'étude de la variation de la conductivité électrique en fonction de la pression des vapeurs X_2, complétée par mesures de densité ou de paramètre de maille.

VI.4.3. Contrôle de la conductivité électrique des oxydes semiconducteurs

Un moyen pratique de contrôler la conductivité des oxydes non stœchiométriques est ***l'induction de valence***. On dit qu'une semiconductibilité est obtenue par induction de valence chaque fois que l'existence des porteurs de charge (électrons ou trous) est le fait d'impuretés dopantes et non pas de l'existence de défauts de structure propres à l'oxyde de base. Les ***conditions requises*** pour contrôler la conductivité par induction de valence sont les suivantes:

- le cation de l'oxyde hôte doit pouvoir posséder plusieurs états d'ionisation;
- l'hétérocation ajouté doit différer d'au moins une unité de valence par rapport au cation principal;
- le cation ajouté doit former avec l'oxyde de base une solution solide qui s'obtiendra d'autant plus facilement que les rayons ioniques des cations sont plus voisins.

La conductivité électrique sera augmentée pour un oxyde de type p si on dope avec un hétérocation de valence inférieure, par exemple Li^+ dans NiO. Dans ce cas, Li_2O réagit avec NiO et O_2 conformément à la réaction de dopage:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Li_2O + 1/2O_2 \rightleftharpoons 2Ni\bullet'(Li) + 2NiO + 2Ni^{3+}$$

formant des solutions solides de formule $Li_x Ni^{2+}_{1-2x} Ni^{3+}_x O$. On observe que pour chaque cation Li^+ ajouté, un cation Ni^{3+} apparaît dans le réseau, c'est-à-dire un trou positif. La conductivité de ces solutions solides varie énormément avec x, de ~ 10^{-10} Ω^{-1} cm^{-1} pour x = 0 à ~ 10^{-1} Ω^{-1} cm^{-1} pour x = 0,1, à 25°C.

Pour un semiconducteur de type n, la conductivité sera augmentée (le nombre de porteurs de charge – électrons mobiles – sera augmenté) par dopage avec un hétérocation de valence supérieure. Par exemple Al^{3+} dans ZnO ou Nb^{5+} dans TiO_2, conformément aux équations de dopage:

$$Al_2O_3 \rightleftharpoons 2Zn\bullet^{\bullet}(Al) + 2ZnO + 1/2O_2 + 2\ominus$$

$$Al_2O_3 + ZnO^{\bullet} \rightleftharpoons 2Zn\bullet^{\bullet}(Al) + 3ZnO + \ominus$$

$$Al_2O_3 + ZnO^{\bullet\bullet} \rightleftharpoons 2Zn\bullet^{\bullet}(Al) + 3ZnO$$

ou

$$Nb_2O_5 \rightleftharpoons 2Ti\bullet^{\bullet}(Nb) + 2TiO_2 + 1/2O_2 + 2\ominus$$

$$Nb_2O_5 + O\square^{\bullet} \rightleftharpoons 2Ti\bullet^{\bullet}(Nb) + 2TiO_2 + \ominus$$

$$Nb_2O_5 + O\square^{\bullet\bullet} \rightleftharpoons 2Ti\bullet^{\bullet}(Nb) + 2TiO_2$$

Inversement, il y aura diminution de conductivité électrique en dopant un oxyde semiconducteur du type p avec un hétérocation de valence supérieure (ex. Fe^{3+} dans NiO):

$$Fe_2O_3 + 2\oplus \rightleftharpoons 2Ni\bullet^{\bullet}(Fe) + 2NiO + 1/2O_2$$

et un oxyde semiconducteur du type n avec un hétérocation de valence inférieure (ex. Li^+ dans ZnO):

$$Li_2O + 1/2O_2 + 2\ominus \rightleftharpoons 2Zn\bullet'(Li) + 2ZnO$$

VI.5. Applications des matériaux semiconducteurs

Les semiconducteurs sont principalement utilisés ***en électronique*** pour la fabrication des diodes, redresseurs, transistors. A présent, les équipements, tels que les ordinateurs, deviennent de plus en plus performants et miniaturisés grâce aux circuits intégrés VLSI (de l'anglais Very Large Scale Integrated), le silicium monocristallin sans défaut, intrinsèque ou dopé p ou n, étant indispensable pour leur élaboration.

La méthode la plus utilisée pour l'obtention de ***Si monocristallin*** est la ***méthode*** dite ***de Czochralski***. Dans cette méthode, le silicium est fondu dans un creuset de silice (ou graphite) de haute pureté sous argon. Un germe de Si orienté <100> ou <111> est mis en

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

contact avec le Si fondu et le barreau monocristallin en rotation est tiré progressivement (figure VI.2). Température et diamètre sont régulés automatiquement.

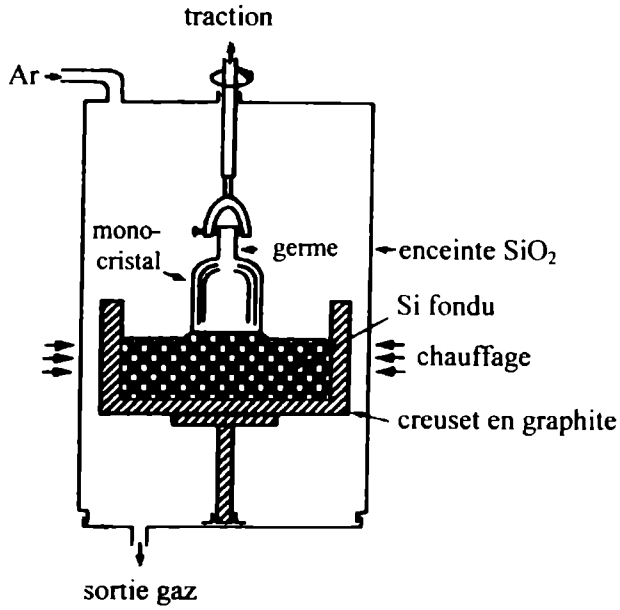


Figure VI.2. Représentation schématique de la méthode de Czochralski.

Des barreaux de grande taille sont obtenus par cette méthode (diamètre 15 cm, longueur plus de 1,5 m) avec une excellente qualité cristalline. Après orientation, les barreaux sont découpés à la scie diamantée, donnant des substrats (ou plaquettes) de différentes tailles standard (50, 75, 100 mm) qui sont ensuite finement polis. C'est sur ces plaquettes que les circuits intégrés sont projetés par des procédés physico-chimiques.

Le silicium de très haute pureté est obtenu par ***la technique de la fusion de zone*** qui consiste à déplacer très lentement une zone de matière fondue le long d'un barreau solide (figure VI.3).

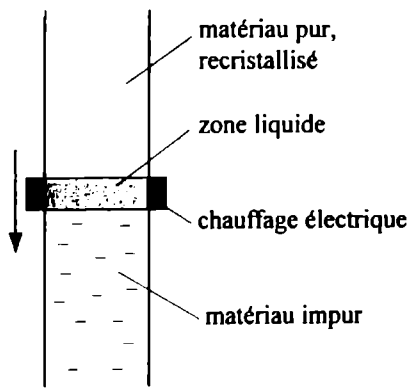


Figure VI.3. Représentation schématique de la technique de la fusion de zone.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cette technique est basée sur le fait que les mélanges, quelle que soit leur nature (solutions solides ou eutectiques), fondent à une température inférieure à celle des solide purs. Ainsi, les impuretés se concentrent dans la phase liquide et le passage répété de la zone fondue le long du barreau a pour résultat l'obtention d'un matériau d'une extrême pureté.

Les semiconducteurs aux propriétés photoconductrices, tels que CdS, sont utilisés dans ***les photocellules*** afin de convertir la lumière solaire dans d'autres formes d'énergie.

Les semiconducteurs à valence contrôlée, tels que le matériau de formule $Li_{0,05}Ni_{0,95}O$, dont la conductivité présente un comportement reproductible de type Arrhenius sur une plage large de température, jusqu'à 200°C environ, sont utilisés dans ***les dispositifs à mesurer la température***.

Les oxydes semiconducteurs sont utilisés comme matériaux pour ***capteurs chimiques***. Ainsi, la concentration d'électrons quasi-libres dans le matériau dépend de la nature et de la concentration des gaz adsorbés à la surface. Ceci est à la base des propriétés de détection de gaz par les oxydes métalliques. L'adsorption d'oxygène sur un semiconducteur de type n comme SnO_2 conduit à un transfert électronique vers les molécules adsorbées et, par suite, à une diminution de la conductivité électrique. Ceci peut s'écrire selon l'équilibre:

$$1/2O_2 + 2\ominus \rightleftharpoons (O^{2-})_{adsorbé}$$

L'influence des autres gaz peut alors se traduire par deux effets majeurs. D'une part, par transfert direct de charge suite à l'adsorption comme décrit précédemment, mais aussi par réaction chimique avec les espèces préadsorbées, en particulier les espèces oxygénées. Les réactions mises en jeu sont essentiellement des réactions d'oxydoréduction. En reprenant l'exemple d'un semiconducteur de type n comme SnO_2, l'action des gaz peut être schématisée comme suit:

- avec un gaz réducteur comme CO:

$$CO + (O^{2-})_{adsorbé} \rightleftharpoons (CO_2)_{adsorbé} + 2\ominus$$

ce qui entraîne une augmentation de conductivité électrique;

- avec un gaz oxydant comme NO_2:

$$NO_2 + 2\ominus \rightleftharpoons (O^{2-})_{adsorbé} + (NO)_{adsorbé}$$

ce qui entraîne une diminution de conductivité électrique.

Le fonctionnement d'un capteur gaz à base d'oxyde métallique tel que SnO_2 peut, par conséquent, être schématisé comme suit: mesure des variations de résistance électrique d'un

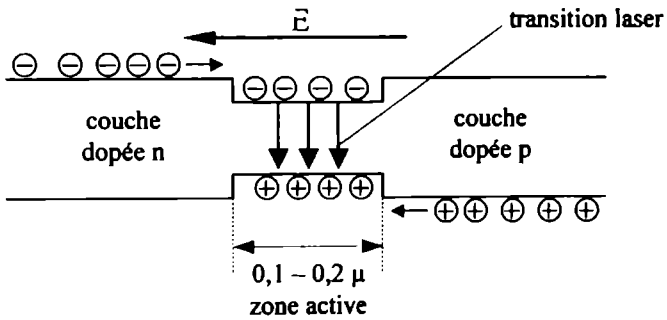
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

matériau dépendant de l'écart à la stœchiométrie, donc de la pression partielle en oxygène et de la quantité d'oxygène adsorbée, cette dernière dépendant de l'ensemble des réactions d'oxydoréduction des gaz présents.

A l'heure présente on connait des capteurs à base de SnO_2 pour la détection des gaz de ville, de l'hydrogène sulfuré, du monoxyde de carbone ou encore des fréons.

Au cours des dernières années, une des plus remarquables applications des matériaux semiconducteurs a incontestablement été celle des ***lasers à semiconducteurs*** (***les diodes laser***).

Les mécanismes qui gouvernent l'émission de photons dans les semiconducteurs diffèrent de ceux mis en oeuvre, par exemple, dans un solide ionique. En effet, dans ce matériau, les transitions rayonnantes (radiatives), sources d'une émission optique, ont lieu entre deux niveaux discrets, comme nous allons le voir dans le chapitre suivant. En revanche, dans les matériaux semiconducteurs, la transition se développe entre un ensemble de niveaux de la bande de conduction et un ensemble de niveaux de la bande de valence, le processus d'émission lumineuse étant le résultat d'une recombinaison entre une paire électron-trou. Le mécanisme d'excitation s'effectue au travers le passage d'un courant dans une jonction p-n polarisée en direct. Actuellement on utilise une hétérojonction qui consiste à insérer entre un matériau dopé p et un matériau dopé n, une fine couche de matériau semiconducteur qui présente une énergie de bande interdite plus faible. Cette configuration permet de confiner spatialement les porteurs dans la zone de recombinaison.

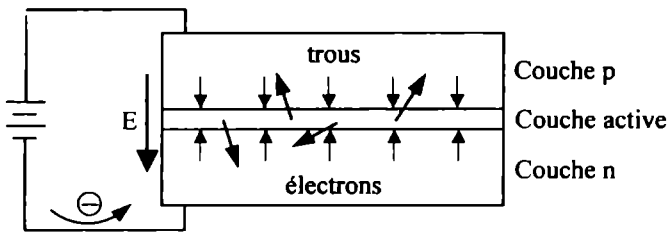


Le courant injecté se traduit par un déplacement de charges (électrons et trous) qui se recombinent de manière radiative dans la zone active.

Dans la couche de confinement peuvent être insérées des structures qui permettent d'ajuster spectralement la longueur d'onde d'émission tout en bénéficiant de rendements électro-optiques élevés.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Finalement, une diode laser peut être représentée par une structure où une zone sert à ce que le processus de recombinaison puisse s'effectuer de manière efficace, celle-ci étant prise en sandwich entre deux couches dopées respectivement p et n qui permettent l'injection de trous et d'électrons.



Les diodes laser sont utilisées pour réaliser des composants qui sont de loin ceux qui couvrent les plus larges domaines d'applications et à une grande diffusion: stockage optique de l'information, imprimante laser, lecteurs de disques laser (CD, DVD) et de code-barre, télécommunications, micro-usinage, médical, pompage optique des lasers à l'état solide.

La grande diversité des composés semiconducteurs permet de couvrir un large domaine spectral à l'émission (de l'UV à l'IR).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

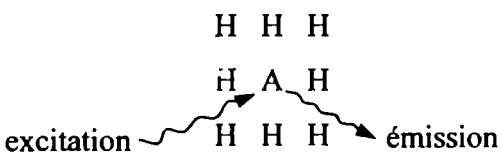
VII. MATERIAUX POUR L'OPTIQUE

VII.1. Matériaux luminescents

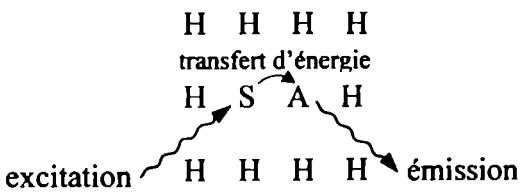
VII.1.1. Introduction. Mécanisme de la luminescence

Un ***matériau luminescent*** (ou ***luminophore***) est essentiellement un convertisseur d'énergie en lumière, le phénomène étant dit ***luminescence***. Lorsque les énergies des ondes excitatrices appartiennent au domaines spectraux de l'IR, du visible et de l'UV, le phénomène est dit ***photoluminescence***. Lorsque pour excitation on utilise l'énergie électrique ou les rayons catodiques (les électrons) le phénomène est dit respectivement ***électroluminescence*** et ***cathodoluminescence***. Lorsque la durée de vie de l'état excité est inférieure à 1 s le processus est appelé ***flourescence***. Dans ce cas l'émission cesse dès que la source d'excitation est éloignée. Lorsque le solide émet de la lumière de façon durable après avoir été excité, le processus est appelé ***phosphorescence***.

En général, les luminophores nécessitent un ***réseau hôte*** dopé avec une impureté appelée ***activateur***, ce dernier étant responsable pour la luminescence:



Il y a des cas où un deuxième type de dopant est ajouté, appelé sensibilisateur qui absorbe l'énergie du pompage donnant lieu à une fluorescence réabsorbée par les ions activateurs lesquels, à leur tour, émettent la couleur attendue:



Parce que l'on désire extraire uniquement les propriétés optiques des dopants en excitant uniquement leurs électrons et non pas ceux des ions des réseaux cristallins, ces matériaux sont plutôt des isolants au sens électrique, c'est-à-dire pourvus d'une bande interdite large, évitant la diffusion électronique à travers les élements de la matrice, confinant ainsi l'absorption optique et les émissions de fluorescence au sein de ces ions.

Les mécanismes physiques mis en jeu peuvent être modélisés à l'aide de la figure VII.1.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

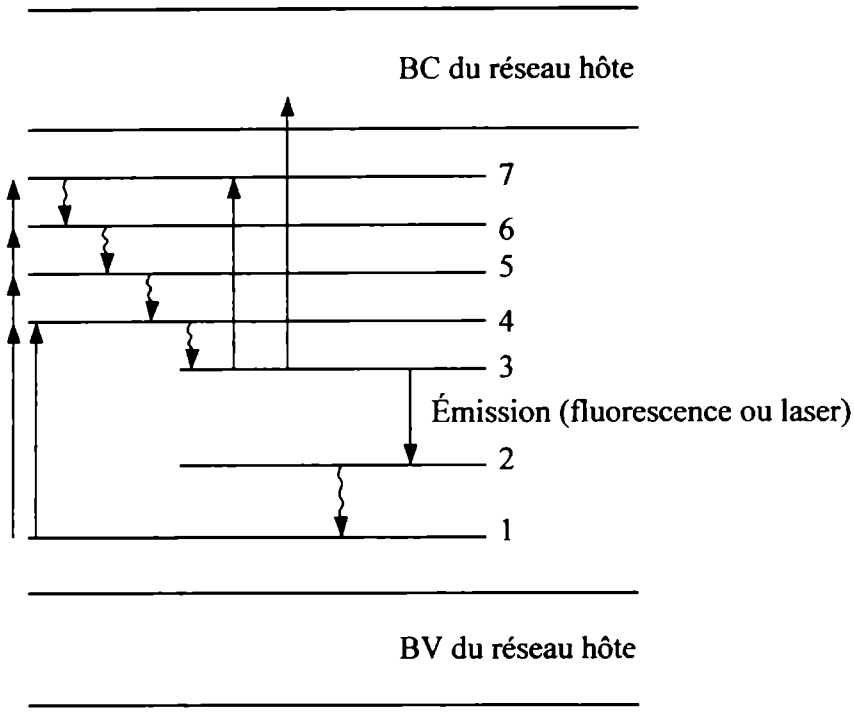


Figure VII.1. Mécanismes physiques mis en jeu lors du processus de luminescence.

Les niveaux d'énergie de l'ion activateur luminescent sont localisés dans la bande interdite du réseau cristallin. La flèche ascendante 1→ 4 symbolise ***le pompage sélectif*** d'un laser (une diode laser, par exemple) alors que les flèches ascendantes 1 → 4 à 1 → 7 symbolisent ***le pompage bande spectrale large*** (une lampe au xénon, par exemple). Les flèches ondulées schématisent ***les transitions non radiatives*** entre niveaux par production de phonons*, ce qui se traduit par un échauffement du matériau. Les flèches 3 → 7 et 3 → B.C. montrent les posibilités d'***absorption entre états excités*** à partir du niveau métastable, générateur d'***émissions anti-Stokes*** par rapport à l'émission attendue habituellement 3 → 2 appelée ***émission Stokes*** dont l'énergie est inférieure à celle de la radiation d'excitation.

Il est possible d'observer des mécanismes optiques même dans les réseaux isolants non dopés à partir du pompage d'électrons de la bande de valence vers les niveaux de la bande de conduction, mais, dans ce cas, les électrons auront tendance à se délocaliser dans le réseau à travers cette bande de conduction, donc synonimes de perte d'énergie et de réduction de rendements, puis à revenir vers les niveaux de la bande de valence en émettant aussi une luminescence de courte longueur d'onde. Le rôle des dopants (activateurs et/ou

* Les phonons représentent les oscillations élementaires du réseau cristallin.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sensibilisateurs) isolés dans le réseau cristallin est ainsi essentiel pour concentrer la fluorescence dans le visible et l'UV, avec des intensités d'émission notables et donc exploitables dans les applications. C'est donc l'association du matériau inorganique et de l'ion dopant qui permet de contrôler avec précision les propriétés optiques d'absorption et d'émission du luminophore.

VII.1.2. Les ions dopants

D'une manière générale, les ions dopants appartiennent aux familles suivantes:

- Des ***ions de transition de configuration électronique 3d***, comme le Ti^{3+} ($3d^1$), le Cr^{2+} ($3d^4$) ou Cr^{3+} ($3d^3$) ou encore Cr^{4+} ($3d^2$) qui émettent dans le rouge et le proche infra-rouge et comme aussi le Cu^+ et Ag^+ (d^{10}) émettant dans le vert et le bleu.
- Des ***ions de terres rares trivalents de configuration 4f*** (lanthanides), interne à l'ion, caractérisés par des raies fines identiques en absorption et en emission, puisque cette couche électronique est protégée de l'environnement par les autres couches externes de l'atome. Les principaux ions sont: le gadolinium Gd^{3+} (émission ultraviolette), le praséodyme Pr^{3+}, l'europium Eu^{3+}, le terbium Tb^{3+} (émissions visibles), l'holmium Ho^{3+}, l'erbium Er^{3+}, le thulium Tm^{3+} (émissions visible et infra-rouge), le néodyme Nd^{3+} et l'ytterbium Yb^{3+} (émission infra-rouge). On observe parfois les bandes de la configuration 4f – 5d des terres rares, la couche 5d subissant, quant'à elle, l'action de l'environnement, ce qui a pour effet de décaler le spectre d'absorption par rapport à celui d'émission. C'est le cas des ions trivalents cérium Ce^{3+} qui peuvent émettre de l'UV au jaune selon l'environnement cristallin, et des ions divalents europium Eu^{2+} avec émissions ultraviolette et violette.
- Des ***ions lourds de configuration ns^2*** comme les ions du type mercure (Ga^+, In^+, Tl^+), (Ge^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}), (As^{3+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}), qui émettent dans l'ultraviolet et le visible.

Les ions dopants peuvent jouer tant le rôle d'activateur que celui de sensibilisateur, les *exemples de transfert d'énergie* étant très nombreux:

- cérium Ce^{3+} → terbium Tb^{3+} pour le transfert de l'absorption ultraviolette de l'émission des raies du mercure excité par la décharge électrique des tubes luminescents, afin de générer l'émission verte de l'ion terbium inséré dans les solides.
- chrome Cr^{3+} → néodyme Nd^{3+} lorsque l'on peut absorber tout le spectre visible des lampes au xénon ou même du soleil au moyen de parabole solaire, par les bandes larges du chrome, suivi de l'émission laser du néodyme à 1064 nm dans le cristal YAG ($Y_3Al_5O_{12}$). Ce sont les mêmes processus qui régissent le transfert $Cr^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- ytterbium Yb^{3+} → erbium Er^{3+} pour le transfert de l'ytterbium, après pompage infrarouge par des diodes laser à 970 nm, générant l'émission laser infrarouge de l'erbium à 1540 nm. Mentionnons aussi le transfert Yb^{3+} → Tm^{3+} qui émet vers 1800 nm.

VII.1.3. Les réseaux hôte

Les matériaux mis en jeu pour la matrice hôte sont des ***oxydes***, tels que les aluminates, les gallates, les silicates, les phosphates, les tungstates, les vanadates, des ***sulfures*** ou des ***fluorures*** pour des raisons de *stabilité chimique, mécanique et thermique.*

Les matériaux pour l'optique doivent être exploitables par leurs propriétés spectroscopiques d'absorption et d'émission optiques associées, en fait, à la substitution de certains cations des réseaux cristallins utilisés par de très petites quantités d'ions luminescents, souvent de l'ordre de 1%, lors de l'operation de dopage. C'est essentiellement la structure cristallographique du solide hôte qui conditionne les propriétés optiques du matériau. Par exemple, le chrome Cr^{3+} n'est stabilisé qu'en symétrie octaédrique avec 6 anions oxygènes voisins, alors que le chrome Cr^{4+} n'est stabilisé qu'en symétrie tétraédrique. L'approche des cristaux dopés chrome consiste à trouver des réseaux cristallins contenant des cations en symétries octaédriques ou tétraédriques pouvant accueillir respectivement les ions Cr^{3+} et Cr^{4+}. A titre d'exemple, la structure cubique des oxydes des grenats de formule générale $D_3A_2T_3O_{12}$, peut recevoir des ions de substitution à la fois sur les sites dodécaédriques D, octaédriques A et tétraédriques T. Les terres rares trivalents peuvent occuper le site D, le chrome Cr^{3+}, le site A et le chrome Cr^{4+}, le site T.

VII.1.4. Utilisations des luminophores

Les luminophores avec leurs principales utilisations sont présentés dans le tableau suivant:

Application	Matériau
Tubes fluorescents trichromatiques	$Y_2O_3:Eu^{3+}$; $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$
Lampes compactes nouvelle génération	$LaPO_4:Ce^{3+}$, Tb^{3+}; $Y_2O_3:Eu^{3+}$
Ecrans TV	$ZnS:Ag^{+}$, Al^{3+}; $ZnS:Cu^{+}$, Al^{3+}; $YVO_4:Eu^{3+}$
Ecrans haute résolution	$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$
Ecrans renforçateurs de rayons X	$CaWO_4:Ln^{3+}$; $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$
Couches électroluminescentes	$SrS:Ce^{3+}$; $ZnS:Mn^{2-}$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VII.2. Matériaux laser

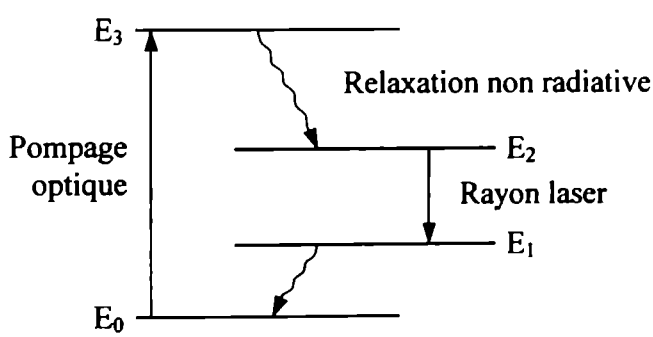
L'effet laser (acronyme de "light amplification by stimulated emission of radiation") utilise l'émission spontanée pour réaliser l'amplification des photons.

Un ***matériau laser*** est essentiellement un solide luminescent, le processus d'excitation impliquant le pompage des espèces actives dans un état excité caractérisé par une durée de vie suffisamment longue de façon à ce qu'il y ait lieu une inversion de population, le nombre d'espèces actives excitées étant supérieur à celui d'espèces actives à l'état fondamental. Durant la luminescence, la lumière émise par une espèce active stimule les autres espèces actives d'émettre en phase avec la radiation émise par celle-ci, une radiation intense et cohérente étant ainsi obtenue.

Depuis la première mise en évidence expérimentale de l'effet laser par Théodore Maiman en 1960, dans le rubis (monocristal d'alumine dopé chrome, $Al_2O_3:Cr^{3+}$), les matériaux pour laser n'ont cessé de se diversifier. Il est particulièrement significatif parmi les cristaux laser, que ceux qui ont émergé sont finalement, en majorité, des cristaux sythétiques qui reproduisent les pierres précieuses comme le rubis (corindon), le saphir, l'émeraude ($Be_3Al_2(SiO_3)_6$), l'alexandrite ($BeAl_2O_4$), les grenats dont les couleurs si convoitées sont dues à la présence d'impuretés d'ions de transition comme le chrome, le titane, le vanadium etc.

Dans la pratique, les matériaux laser sont, le plus souvent, des monocristaux tirés par la méthode de Czochralski qui ont été découpés et usinés sous forme de barreaux, disques ou plaques.

Le matériau laser le plus utilisé actuellement c'est $Y_3Al_5O_{12}$ dopé néodyme Nd^{3+} (YAG:Nd). Dans ce matériau le pompage optique s'effectue selon un ***schéma d'énergie*** dit ***à quatre niveaux***:



Par absorption d'un rayonnement convenable issu d'une lampe à décharge (lampe à xénon), ou mieux d'une diode laser, un grand nombre d'ions Nd^{3+} sont portés de l'état

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

fondamental E_0 dans des états excités tels que E_3, d'où ils subissent une désexcitation non radiative (multiphonons) qui les amènent à l'état E_2. L'émission laser a lieu entre l'état E_2, sur lequel s'effectue l'inversion de populations et l'état E_1, puis les ions néodyme reviennent à l'état fondamental par désexcitation non radiative rapide. Avec Nd^{3+} il est aisé d'obtenir une population d'ions dans l'état E_2 très supérieure à celle dans l'état E_1 et de produire un faisceau laser de puissance élevée.

Le schéma d'un laser est présenté sur la figure VII.2.

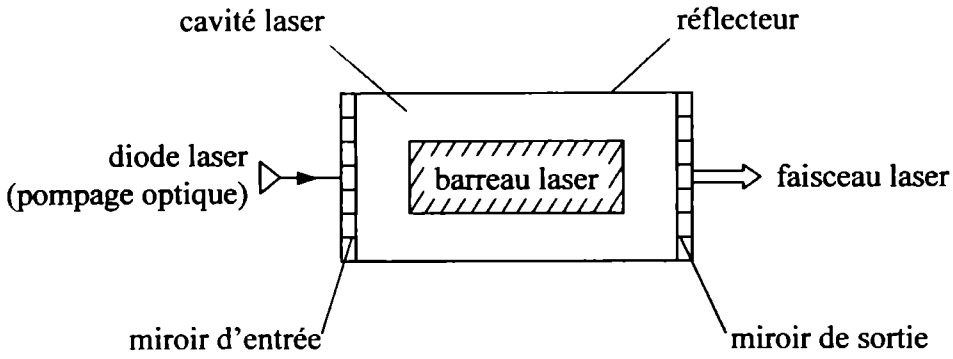


Figure VII.2. Schéma d'un laser.

Habituellement le miroir de sortie est un miroir don't la transmission est de quelques pourcents ou un miroir argenté en rotation afin de réfléchir le faisceau dans le cavité jusqu'à ce que son intensité optimale est atteinte.

Les systèmes dans lesquels les niveaux E_0 et E_1 sont proches ou confondus, sont dits respectivement de type ***pseudo-quatre niveaux*** ou ***trois niveaux***. Dans ce dernier cas, il faut porter plus de la moitié des espèces actives dans l'état E_3 pour obtenir l'effet laser. Le rubis ($Al_2O_3:Cr^{3+}$), laser à trois niveaux, donne des impulsions laser dont la puissance est de plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle du laser YAG:Nd^{3+}.

Applications des matériaux laser

Les lasers YAG:Nd ont un grand nombre d'applications, notamment dans l'industrie: découpe et perçage des matériaux les plus divers, soudure et traitements de surface des métaux, mais aussi en thérapie médicale et microchirurgie, pour la recherche scientifique etc.

D'autres ions activateurs que le néodyme peuvent être utilisés dans les lasers. Yb^{3+}, dont l'émission se situe comme Nd^{3+} vers 1 μm, apparaît comme un challenger possible de ce dernier. La structure électronique très simple, à deux niveaux, confère à Yb^{3+} un rendement

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

quantique élevé et évite certains phénomènes parasites (autoextinction de la flourescence ...) limitant dans le cas du Nd^{3+}.

Néodyme et ytterbium donnent des émissions laser à 1 μm, mais certaines applications demandent des longueurs d'onde laser différentes. L'erbium, dans le YAG ou d'autres matrices, sera utilisé pour produire une émission laser voisine de 1,55 μm. Cette longueur d'onde est fortement absorbée par la cornée, ce qui évite l'endommagement irréversible de la rétine. Elle est dite "à sécurité oculaire" et est utilisée notamment dans les applications militaires (télémétrie, guidage d'engins ...). C'est également la longueur d'onde du maximum de transparence des fibres optiques de silice. On utilise donc des faisceaux laser à ~ 1,5 μm pour le transport de l'information dans les fibres optiques, et des lasers constitués d'une fibre de silice dopée Er^{3+} pour l'amplification des signaux optiques dans les réseaux de télécommunications (voir le chapitre suivant).

Dans le domaine des longueurs d'onde voisines de la frontière infrarouge-visible, on dispose de plusieurs matériaux donnant des ***émissions laser accordables***. On peut citer notamment l'alexandrite ($BeAl_2O_4:Cr^{3+}$) pour son intérêt historique et, plus récemment, $LiSrAlF_6:Cr^{3+}$ (LiSAF:Cr) et $Al_2O_3:Ti^{3+}$ (saphir-titane). Les ions activateurs de ces matrices, fortement couplés aux phonons du réseau cristallin, donnent des raies d'émission larges. Au moyen d'éléments sélectifs en longueur d'onde (prisme par exemple) insérés dans le cavité laser, on peut choisir la longueur d'onde à amplifier parmi celle qui sont présentes dans le bande d'émission et obtenir un faisceau laser accordable par simple rotation du prisme. Le laser saphir-titane permet ainsi de couvrir de manière continue la plage de longueurs d'onde s'étendant de 700 à 1000 nm. Il est de ce fait très utilisé aussi bien en recherche scientifique (spectroscopie) que, par exemple, pour des applications médicales: accès aux longueurs d'onde particulières nécessaires au photodiagnostique ou à la photothérapie des tumeurs.

A l'heure actuelle on utilise des phénomènes d'optique non linéaire (doublement ou somme de fréquences) pour convertir un faisceau laser infrarouge en visible. Ainsi, par exemple, le doublement de fréquence du laser YAG:Nd à 1064 nm conduit à un faisceau laser vert à 532 nm. Très récemment, sont apparus des matériaux laser autodoubleurs de fréquence performants tels que le GdCOB:Nd ($Ca_4GdB_3O_{10}:Nd^{3+}$) qui combinent, au sein d'un même cristal, l'émission laser infrarouge (due au néodyme) et le doublage de fréquence grâce aux propriétés d'optique non linéaire de la matrice GdCOB. De tels matériaux fournissent directement un rayonnement laser vert, alors que le procédé habituel nécessite deux cristaux différents: l'un pour produire le rayonnement laser infrarouge et l'autre pour en doubler la fréquence.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les phénomènes d'optique non linéaire permettent d'obtenir des faisceaux laser à des longueurs d'onde encore plus courtes, et donc situées dans l'UV. Ainsi, en doublant la fréquence d'un rayonnement laser à 532 nm (second harmonique du laser YAG:Nd), on obtient un faisceau laser à 266 nm. Celui-ci peut être utilisé à son tour comme source de pompage pour des cristaux laser tels que $LiLuF_4:Ce^{3+}$ ou $LiCaAlF_6:Ce^{3+}$. Ces matériaux fluorés présentent une largeur de bande interdite de l'ordre de 10 eV (contre 6 à 7 seulement pour les oxydes); ils sont donc transparents dans l'ultraviolet. Quant au cérium, il absorbe fortement le rayonnement de pompage à 266 nm grâce à sa transition interconfigurationnelle permise $4f^1 \rightarrow 5d^1$ et donne une fluorescence de bande large propice à l'accordabilité de l'émission laser entre 300 et 330 nm environ. Ces lasers UV ont d'importantes applications environnementales (détection de l'ozone et d'autres molécules dans l'atmosphère). Ils sont également utilisés en oftalmologie, notamment pour corriger la myopie.

Parmi les critères de qualité qui restent à maîtriser, figurent les processus chimiques de dégradation de l'ensemble des matériaux pour l'optique, que ce soit les lasers, les luminophores, les cristaux non linéaires. Ils sont liés à la présence d'impuretés inattendues même en petite quantité, souvent des ions de transition difficile à éliminer complètement, ainsi qu'aux changements d'état d'oxydation des dopants et des cations du réseau sous l'impact de radiations ionisantes ou des sources de pompage elles-même dans l'UV proche, UV lointin, les rayons X ou les rayons cathodiques. A ce titre, on trouve dans les mêmes réseaux Ti^{3+}-Ti^{4+}, Cr^{3+}-Cr^{4+}-Cr^{6+}, y compris Cr^{5+} observé récemment, Ce^{3+}-Ce^{4+}, Yb^{3+}-Yb^{2+}, et bien d'autres cas de cations appartenant aux réseaux hôte. Ces centres génèrent des absorptions parasites qui réduisent notablement les rendements lumineux des ions luminescents.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VIII. LES VERRES

VIII.1. Définitions

Dans une ***définition structurale***, le verre est décrit comme un solide non cristallin, dans lequel chaque atome conserve son environnement caractéristique de l'état cristallin, plus ou moins distordu, tandis que l'arrangement des seconds voisins est très perturbé par rapport à celui du cristal. Mais, cette description est trop large, car elle englobe des matériaux amorphes qui ne sont pas habituellement classés parmi les verres.

Dans une ***définition courante***, le verre est présenté comme un solide obtenu par figeage d'un liquide qui ne cristallise pas au cours d'un refroidissement suffisamment rapide. Mais cette description n'est pas convenable pour un petit nombre de matériaux vitreux obtenus par d'autres méthodes que le refroidissement d'un liquide, telles que la condensation d'une phase vapeur sur un support refroidi ou les procédés sol-gel.

Une ***présentation thermodynamique*** décrit le verre comme un matériau hors d'équilibre, présentant donc un contenu d'énergie interne supérieur à celui des produits cristallisés correspondants, mais dont le retour à une situation d'équilibre stable, c'est-à-dire la cristallisation, ne peut se faire même après des durées considérables.

Dans une dernière ***définition, de type phénoménologique***, qui fait intervenir un facteur cinétique, l'état vitreux est caractérisé par le présence d'une transition vitreuse, qui est une transformation caractéristique observée au refroidissement, lors du passage d'une phase liquide surfondue à une phase vitreuse ou, inversement, à l'échauffement du verre au liquide surfondu.

VIII.2. La transition vitreuse

Considérons la variation de volume V que subit un liquide lorsqu'il est progressivement réfrigéré, présenté sur la figure VIII.1. Habituellement, lorsque la vitesse de refroidissement est suffisamment lente, tout liquide cristallise à une température T_f, la température de fusion. Cependant, si l'abaissement de la température est assez rapide, apparaît une compétition entre la cinétique de cristallisation et la cinétique de refroidissement, et celle-ci peut l'emporter sur celle-là, de telle sorte que la cristallisation ne puisse s'établir. L'état de liquide surfondu se maintient alors dans un certain domaine de températures, puis, à une température T_g, se produit un changement dans la variation du volume en fonction de la température, correspondant au passage de l'état liquide surfondu à l'état vitreux; il se révèle la transition vitreuse. A la transition vitreuse, la structure du liquide surfondu est figée. La

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

température de cette transition n'est pas une constante, sa valeur dépend de la vitesse de refroidissement, et elle est d'autant plus élevée que cette vitesse est plus grande.

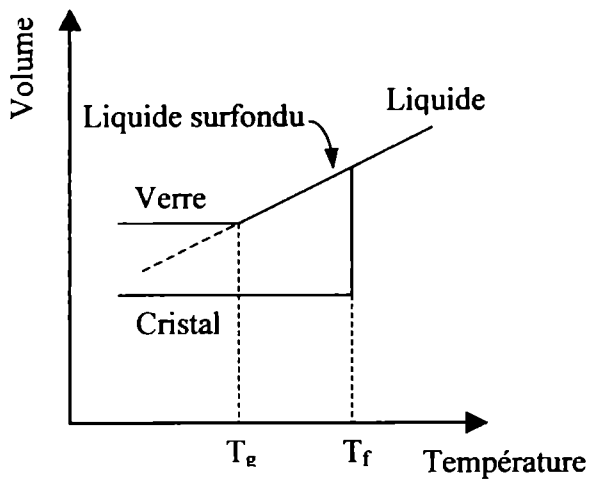


Figure VIII.1. Relation volume – température pour les états vitreux, liquide et cristallin.

VIII.3. Procédés d'obtention des verres

Les verres courants sont obtenus par ***refroidissement d'un liquide (fonte)*** obtenu par fusion des matières premières. La vitesse de refroidissement nécessaire pour obtenir l'état vitreux à partir d'un liquide dépend de sa nature chimique. Certains composés purs, tels que B_2O_3, ou certains mélanges tels ceux d'oxydes habituellement utilisés dans le verre ordinaire (70% SiO_2, 10% Na_2O, 10% CaO), aboutissent à l'état vitreux même à la suite de refroidissements relativement lents; le contact de l'air suffit alors à la transformation de la masse fondue en pouvant ainsi réaliser des pièces de grande dimension.

D'autres matériaux ne peuvent être obtenus à l'état vitreux qu'à la suite de réfrigérations très rapides, appelées ***trempes***, de telle sorte que la cinétique de refroidissement puisse l'emporter sur celle, même très rapide, de cristallisation.

Si le figeage par refroidissement d'un liquide est le procédé usuel d'obtention des verres massifs, d'autre procédés ont été élaborés qui permettent l'obtention de matériaux non cristallins.

VIII.3.1. Procédés d'ultratrempe (hypertrempe)

Dans certains cas, il est nécessaire de recourir à des vitesses extrêmement élevées, de l'ordre de 10^6 K par seconde, pour atteindre l'état vitreux; c'est le cas, en particulier, des alliages métalliques non cristallins (métaux amorphes) qui sont des solides à structure "désordonnée" et hors équilibre thermodynamique dits ***verres métalliques***. Ces verres sont

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

des alliages entre un métal de transition (Fe, Co, Ni, Pd) et des non métaux (Si, P, B); $Fe_{80}B_{20}$, $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$, $Pd_{80}Si_{20}$ constituent des exemples de composition. Ils sont obtenus par l'hypertrempe du liquide (filature par fusion).

Comme le montre la figure VIII.2, un jet de métal en fusion est envoyé sur la surface d'un disque ou d'un cylindre en rotation dont la température est maintenue inférieure ou égale à la température ambiante.

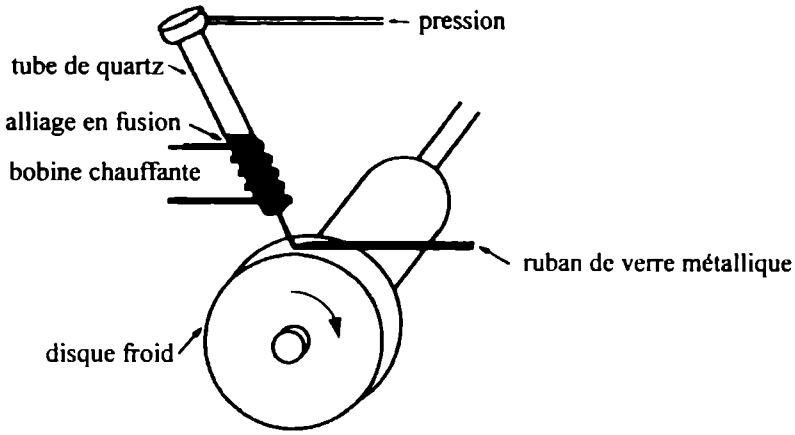


Figure VIII.2. Obtention des verres métalliques.

On obtient ainsi un film ou ruban de verre métallique dont l'épaisseur est de quelques microns et dont la largeur peut atteindre 20 cm.

D'autres procédés d'ultratrempe reposent sur l'écrasement d'une goutte du mélange fondu entre deux rouleaux métalliques tournant à grande vitesse l'un contre l'autre (Anthony) ou entre deux pièces métalliques qui se choquent brusquement (Pietrokowsky).

Les verres métalliques se caract'erisent par une excellente tenue à la corrosion grâce à l'absence de joints de grains. Ils sont également caractérisés par l'absence de la déformation plastique et, de ce fait, sont utilisés comme renfort dans les matériaux composites.

VIII.3.2. Le procédé sol-gel

Le principe de base du procédé sol-gel consiste à former un réseau d'oxyde par polymérisation de précurseurs moléculaires en solution. Cette réaction de polymérisation se fait en deux étapes:

- Une étape d'initiation, en fait une ***hydrolyse***, qui conduit à la formation de la fonction réactive MOH:

$$-M-OR + H_2O \longrightarrow -M-OH + ROH$$

- Une étape de propagation, ou ***condensation***, qui donne les ponts oxygène entre deux noyaux métalliques:

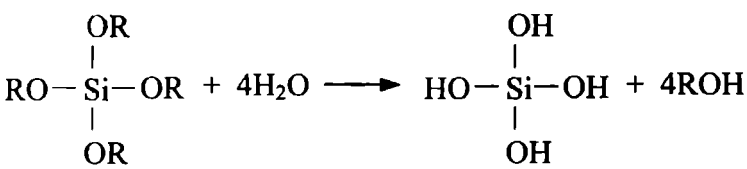
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$-M-OH + HO-M \longrightarrow -M-O-M- + H_2O$$

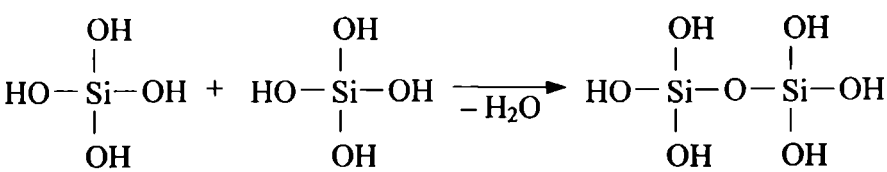
$$-M-OH + RO-M- \longrightarrow -M-O-M- + ROH$$

L'ensemble de ces réactions peut s'effectuer en solution dès la température ambiante (aucune volatilisation à redouter). Elles conduisent dans un premier temps à la formation d'espèces plus ou moins condensées (oligomère, cluster, nanoparticule) qui forment des dispersions colloïdales stables appelées ***sol***. Selon les conditions de traitement ultérieur (chauffage, concentration ...) ces sols peuvent former des ***gels***, c'est-à-dire un réseau tridimensionnel solide piégeant un liquide. Selon les conditions de mise en oeuvre (en masse, dépôt en couche) et de traitement (thermique, physique, chimique) des matériaux de dimensionnalité (matériaux massifs, couches minces, fibres, poudres) et de structure (denses, mésoporeux, ultraporeux) très variées peuvent être préparés. La caractéristique essentielle des matériaux obtenus par la technique sol-gel c'est leur ***très bonne homogénéité***.

Dans le cas de la préparation de la silice vitreuse ce procédé utilise une solution d'alcoolates de silicium, $Si(OR)_4$ avec R = CH_3, C_2H_5, qui donne par hydrolyse un gel d'hydroxyde, $Si(OH)_4$:



qui se déshydrate spontanément formant un gel de silice:



polymère dont le terme ultime est la silice

L'obtention du verre nécessite d'éliminer le solvant contenu dans le gel, ce qui implique une opération de séchage par traitement thermique à basse température ou tout simplement à l'air (on obtient alors un xérogel ou gel sec) et une opération de densification à des températures généralement inférieures à 500°C en se réalisant ainsi l'agglomération des fines particules de xérogel.

Le xérogel peut être aussi fondu pour préparer des verres par refroidissement ultérieur du liquide; la température de fusion est alors beaucoup plus basse que dans le procédé traditionnel, d'où des économies importantes d'énergie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Des cations peuvent être simultanément coprécipités dans le gel. On peut ainsi obtenir par ce procédé un verre de silicate à partir de compositions pour lesquelles un produit vitreux ne pourrait être obtenu par simple figeage du liquide.

Le procédé sol-gel se prête tout particulièrement à la ***préparation de matériaux en couches minces***, une des méthodes usuelles de dépôt en sol-gel étant le ***trempage/retrait*** (figure VIII.3). Dépôts par trempage de verres plats de plusieurs m^2 de surface dans une solution d'alcoolate, l'hydrolyse se réalisant à l'air et le séchage ultérieur à quelques centaines de degrés, ont été réalisés afin d'obtenir des vitrages industriels avec revêtements antiréfléchissants ou à faible coefficient de transfert thermique.

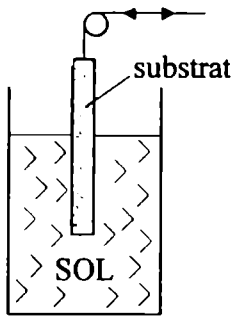


Figure VIII.3. Préparation des matériaux en couches minces par trempage/retrait.

VIII.4. Structure des verres traditionnels

Les ***verres traditionnels*** ou ***verres d'oxydes*** sont constitués d'un réseau tridimensionnel d'oxydes dits ***formateurs de réseau*** ou ***vitrifiants***, tels que SiO_2, GeO_2, B_2O_3 etc. Contrairement aux réseaux tridimensionnels et périodiques des produits cristallisés, les réseaux des matériaux vitreux ne sont pas réguliers, et l'absence de périodicité qui les caractérise les rends peu compacts, avec, en leur sein, des espaces vides ou lacunes (figure VIII.4).

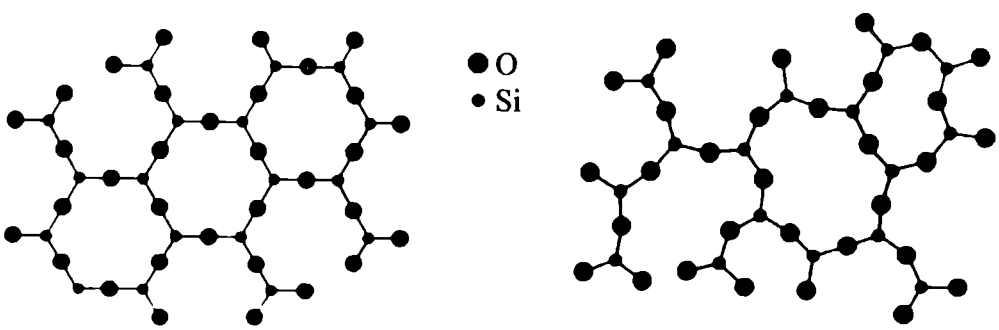


Figure VIII.4. Structure à deux dimensions de la silice cristalline et non cristalline.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dans ces lacunes sont insérés divers cations dits ***modificateurs de réseau*** tels que Na^+, K^+, destinés à abaisser la température de fusion (***fondants***) et Ca^{2+}, Mg^{2+} qui confèrent au verre ses propriétés d'inaltérabilité et d'insolubilité (***stabilisateurs***).

Notons qu'un certain nombre d'éléments, dits ***intermédiaires***, peuvent intervenir dans le même matériau, à la fois comme formateurs et comme modificateurs: tels sont Al, Pb, Zn, Cd, Ti etc.

Cette description, destinée aux verres d'oxydes, est encore valable pour des ***verres non traditionnels***, tels que les ***verres de chalcogénures*** ou les ***verres de fluorures***, dans lesquels l'oxygène est remplacé par un autre non métal comme le soufre ou le sélénium, ou encore le fluor. A noter que dans le cas des verres de fluorures, les éléments formateurs sont, le plus souvent, des métaux de valence élevée, relativement lourds: Ga^{3+}, In^{3+}, Cr^{3+}, Zr^{4+}, Th^{4+}.

VIII.5. Applications des verres

L'intérêt fondamental des verres par rapport aux matériaux cristallisés réside dans la possibilité de les obtenir dans de très larges domaines de composition. Ils peuvent tolérer l'addition d'éléments étrangers dans des proportions telles que non seulement leurs propriétés physiques en sont profondément modifiées, mais aussi que des nouvelles propriétés apparaissent. On peut ainsi élaborer des produits aux caractéristiques adaptées à priori à une application bien définie, en agissant sur la nature et la concentration des éléments en présence. Par exemple, pour obtenir ***le verre cristal*** on remplace le Na et le Ca du verre ordinaire par du K et du Pb; le cristal doit contenir 24% de Pb. Lorsqu'on atteint des teneurs en Pb de 50%, le verre est utilisé pour la protection contre les rayons X en radiologie. Lorsque la teneur en Pb est de 85% c'est un verre nucléaire utilisé pour les hublots.

Le crown-glass (silicates d'alcalins) et ***le flint-glass*** (silicates d'alcalins et de Pb) sont des verres d'optique présentant des dispersions d'indice faible et grande, respectivement, étant utilisés pour la fabrication des prismes et lentilles optiques.

Les verres spéciaux de laboratoire, tels que Pyrex, Duran, Jena, ont une grande résistance chimique et un petit coefficient de dilatation thermique et contiennent B, Al, Mg et Ca et très peu d'éléments tels que K et Na qui nuisent à la qualité du verre, notamment à sa durabilité.

Les verres de silicates contenant des ions europium divalent Eu^{2+} et titane tétravalent Ti^{4+}, soumis à l'action de photons d'énergie convenable (la lumière solaire, par exemple) sont le siège de la réaction

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Eu^{2+} + Ti^{4+} \longrightarrow Eu^{3+} + Ti^{3+}$$

et une coloration brune apparaît, due aux ions Ti^{3+}. Cette coloration disparaît peu à peu, lorsque le verre n'est plus soumis au rayonnement lumineux, par rétablissement de l'état initial. Ces verres sont dits ***photochromes***.

Un autre domaine d'application des verres concerne ***les vitrocéramiques***, dans lesquelles on réalise une cristallisation partielle des verres à l'aide de traitements thermiques exactement appropriés (céramisation ou dévitrification contrôlée). La composition du verre nécessite la présence d'un agent de nucléation pour assurer la cristallisation interne. C'est ainsi que l'addition de fluorures Na_2SiF_6 ou Na_3AlF_6 aux verres usuels, suivie d'une recuisson convenable, est utilisée depuis longtemps pour produire ***les verres opalins***. Les caractéristiques des matériaux obtenus sont très différentes de celles des verres homogènes correspondants: les propriétés mécaniques, la résistance au choc thermique sont fortement améliorées et le caractère isolant électrique est nettement augmenté.

Finalement, il faut noter que l'intérêt des verres repose, en dehors de leur ***souplesse de composition***, sur leur ***isotropie*** et sur leur ***homogénéité de propriétés*** dans les trois dimensions de l'espace. De plus, ***la thermoplasticité*** des verres permet leur usinage par des procédés tels que le pressage, le souflage, qui ne sont pas applicables aux matériaux cristallisés.

VIII.6. Fibres optiques

Une des plus intéressantes applications des verres c'est comme support de transmission de signaux: ce sont les fibres optiques. La réalisation des fibres optiques a été rendue possible par les progrès parallèles réalisés dans le domaine des lasers semiconducteurs et dans celui des verres ultratransparents, c'est-à-dire ultrapurs.

Une fibre optique consiste en une zone centrale, ***le coeur*** ou ***le noyau***, d'indice de réfraction un peu plus élevé que la zone externe, ***la gaine*** ou ***l'enveloppe*** (figure VIII.5.a).

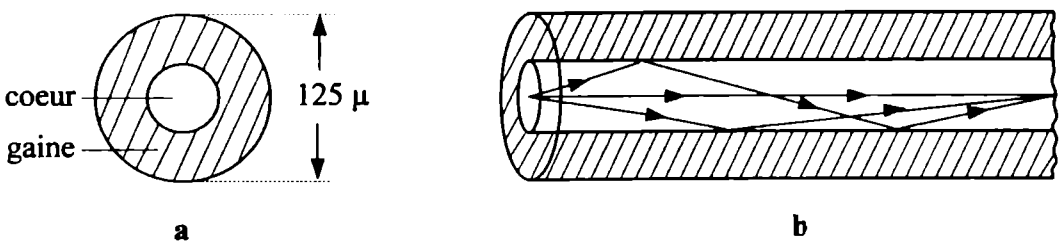


Figure VIII.5. Fibre optique : a) structure radiale, b) transmission des signaux.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les signaux issus d'une source à l'état solide, une diode laser émettant à 1320 ou 1540 nm dans l'infrarouge, sont transmis sous forme d'impulsions dans des fibres de verre ultratransparentes de 125 μm de diamètre, sur des milliers de kilomètres, avec des débits de plusieurs Gbit/s (environ 100000 conversations simultanées). L'ultratransparence du verre est nécessaire pour transmettre le signal aussi loin que possible et non de l'atténuer par des processus d'absorption ou de diffusion. Il faut cependant régénérer le signal environ toutes les centaines de kilomètres. La meilleure solution est de doper une partie de fibre par l'ion terre rare amplificateur erbium Er^{3+}, l'une de ses transitions laser apparaissant par une heureuse coïncidence à la même longueur d'onde de 1535 nm.

Le domaine de longueurs d'onde le plus favorable se situe bien entendu dans l'infrarouge proche, domaine spectral où la somme des pertes par diffusion Rayleigh (diffusion de lumière provoquée par des inhomogénéités électroniques, de dimensions bien plus petites que la longueur d'onde de la lumière – phénomène exacerbé par le désordre intrinsèque des verres) et absorption multiphonique (énergie électromagnétique du photon est convertie en énergie mécanique de vibration du "réseau vitreux") peut être minimisée (figure VIII.6). C'est aussi là, malheureusement, que sévissent des espèces absorbantes comme OH et différents éléments de transition (Cr, Fe, Co, Ni, Cu) caractérisés par des coefficients d'extinction de 0,05 à 1 dB/km/ppb. C'est pourquoi ***le niveau d'impuretés*** dans ces fibres doit être faible, précisément ***en dessous de ppb***.

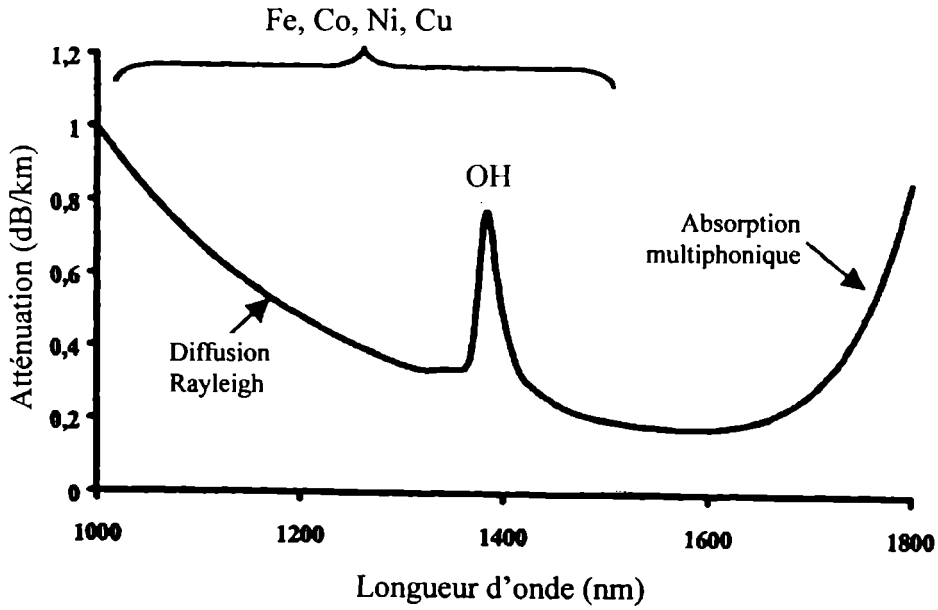


Figure VIII.6. Spectre d'atténuation d'une fibre en verre de silice dopée GeO_2.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VIII.6.1. Obtention des fibres optiques

La première génération de verres ultrapurs de composition sodocalcique ou borosilicate a été synthétisée par ***technique de fusion verrière*** en creusets de platine ou de silice dans des conditions opératoires rigoureuses; l'atmosphère d'affinage des verres est choisie de façon à favoriser les états de valence les moins absorbants des impuretés (Cu^{+} mais Fe^{3+}!). La différence d'indices est obtenue en intervenant sur les proportions respectives des composants: SiO_2, Na_2CO_3, $CaCO_3$, $SiCl_4$, BCl_3. Ces verres ont permis de réaliser la première génération de fibres "crédibles télécom" au niveau 5-10 dB/km (au début l'atténuation des bons verres d'optique était d'environ 2000 dB/km, le "fil de verre" pouvant concurencer le fil de cuivre au-dessus de 10 dB/km) par ***étirage*** de verres fondus ***dans un double creuset percé*** (figure VIII.7).

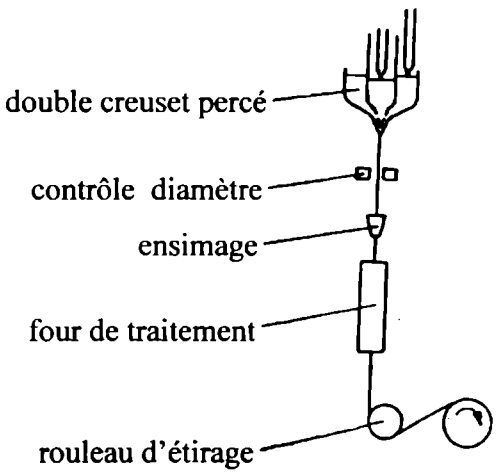


Figure VIII.7. Schéma d'obtention des fibres optiques par étirage de verres fondus dans un double creuset percé.

Obtention de fibres de verre par les méthodes de *Dépôt Chimique en phase Vapeurs* notées *CVD* (de l'anglais Chemical Vapor Deposition).

Ces méthodes utilisent précurseurs chlorures liquides, en particulier $SiCl_4$, $GeCl_4$ et BCl_3, les deux derniers pour le dopage du coeur. Ces réactifs ont de tensions de vapeur élevées étant de ce fait facilement transférables avec un gaz porteur. La technique la plus simple réalise l'oxydation des précurseurs à l'intérieur d'un tube de silice vitreuse qui constituera lui-même la partie externe de la future fibre (figure VIII.8). La fonction du germanium et du bore est d'augmenter l'indice de réfraction du verre du coeur et assurer ainsi le guidage de la lumière dans le fibre.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

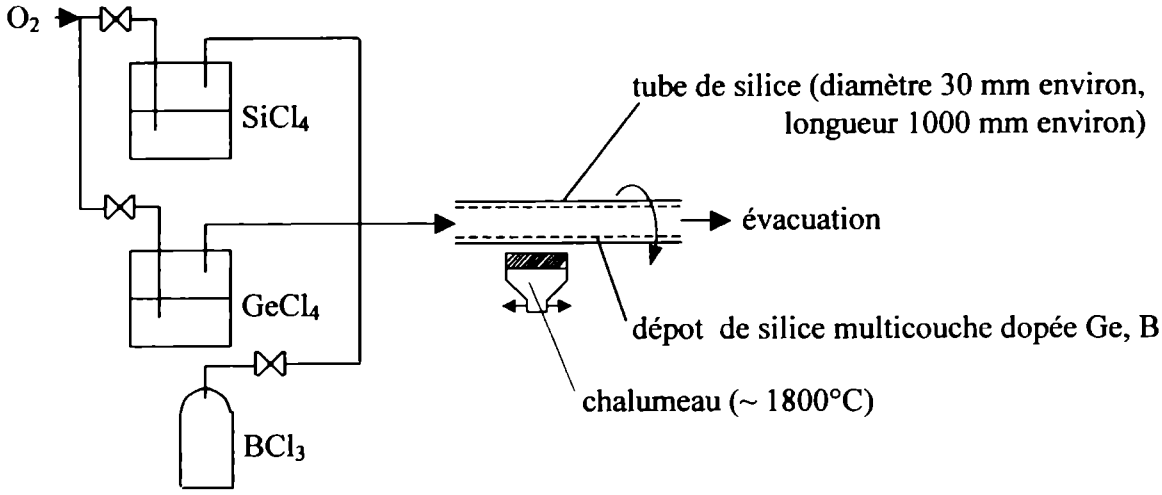


Figure VIII.8. Schéma d'obtention d'une préforme par CVD.

Après dépôt d'une vingtaine de couches de SiO_2 vitreuse dopée, d'une épaisseur totale de quelques centaines de μ, le tube est rétreint (réduction de diamètre) par chauffage au-dessus de 2000°C et l'on obtient un barreau, ***la préforme***, qui sera étiré pour donner la fibre.

On peut citer des variantes externes de cette technique suivant lesquelles les précurseurs réagissent directement dans la flamme oxhydrique ou le plasma pour former un dépôt de silice, plus ou moins poreux, sur une cible animée de mouvements de rotation et de translation (exemples: Outer Vapor Deposition, Vapor Axial Deposition etc.).

Tous ces procédés, après des étapes eventuelles de densification, aboutissent à la préforme barreau de quelques centimètres de diamètre, qui a le même profil de composition-indice que la fibre après étirage. A noter que l'uniformité de la section transversale et la rondeur du coeur sont critiques: la tolérance de ces paramètres est inférieure à 1 μ pour 1 km de fibre!

Il faut souligner que les techniques CVD ont donné, dès leurs balbutiements, des atténuations largement inférieures à 10, voire 1 dB/km, ce qui correspond à des teneurs de quelques ppb en éléments de transition et quelques centaines de ppb en OH. Comment un tel résultat peut-il être obtenu dans des conditions d'expérimentation aussi "ordinaires" incluant l'utilisation de circuits métalliques pour les précurseurs corrosifs et n'excluant pas systématiquement et explicitement toute présence de vapeur d'eau? Apparaît ici ***le rôle*** particulièrement bénéfique ***du chlore***:

- chlore produit par la réaction d'oxydation du précurseur choisi:

$$SiCl_4 + O_2 \longrightarrow SiO_2 + 2Cl_2$$

$$GeCl_4 + O_2 \longrightarrow GeO_2 + 2Cl_2$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$2BCl_3 + 3/2O_2 \longrightarrow B_2O_3 + 3Cl_2$$

- chlore qui décompose l'eau au-dessus de 500°C:

$$H_2O + Cl_2 \longrightarrow 2HCl + 1/2O_2$$

- chlore qui forme des chlorures volatils avec des éléments comme le fer.

Il suffit donc de se placer en atmosphère chlorée pour éliminer l'essentiel des impuretés les plus gênantes. Dans le cas particulier des variantes techniques comportant des étapes finales sans génération de chlore, on ajoutera délibérément un composé chloré ou fluoré à l'atmosphère de traitement à haute température.

La supériorité des techniques CVD s'est ainsi établie au cours des années, basée en particulier sur l'absence de creuset, la disponibilité des précurseurs volatils chlorés et le rôle purificateur du chlore.

Les fibres actuelles se caractérisent par des atténuations inférieures à 0,2 dB/km (0,157), l'abaissement de l'intensité de la lumière traversant 16 km de fibre optique étant équivalent à celui obtenu en traversant une vitre de verre ordinaire en épaisseur de 25 mm.

Aujourd'hui les efforts sont concentrés sur des fibres de fluorures de haute pureté qui permetteront d'abaisser ce seuil de 0,157 dB/km, donc de transmettre sur de plus grandes distances sans amplificateur et de décaler la transmission spectrale vers l'infrarouge de plus grandes longueurs d'onde à quelques microns, mais à un coût qui reste malheureusement encore trop élevé par rapport à la silice.

Pour voir l'avantage des fibres optiques en télécommunications il suffit de dire que la même quantité d'information transmise par l'intermédiaire de 0,1 kg fibre, nécessite, dans la variante classique, 33 tonnes de fil de cuivre!

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IX. MATERIAUX CARBONES

IX.1. Les fullerènes

Découverts en 1985 par Harold Kroto de l'Université du Sussex à Brighton, Robert Curl et Richard Smalley de l'Université Rice à Houston – ce qui leur a valu le prix Nobel de Chimie en 1996 – ***les fullerènes***, molécules de carbone pur en forme de cages vides et fermées, sont apparentés au diamant, au graphite et au carbyne, autres formes cristallines du carbone. Leur existance a été prédite dès 1970 par le chimiste théoricien japonais Eiji Osawa qui avait montré qu'une molécule comportant 60 atomes de carbone situés aux sommets d'un icosaèdre tronqué pouvait être stable.

IX.1.1. Préparation. Structure

La méthode de préparation des fullerènes consiste à produire un arc électrique entre deux électrodes de graphite sous atmosphère d'hélium. On obtient ainsi des suies, dont une petite partie est soluble dans des composés organiques tels que le toluène. Cette fraction soluble des suies recueillies est en fait constituée de différents fullerènes: C_{60}, C_{70}, C_{76}, C_{82}, C_{84} etc., la tête de série et le plus connu étant ***le buckminsterfullerène C_{60}***, semblable à un ballon de football européen (footballène). Cette molécule est constituée de 20 faces hexagonales et 12 faces pentagonales, chaque atome de carbone étant situé à l'un des 60 sommets du polyèdre – *un icosaèdre tronqué* (figure IX.1).

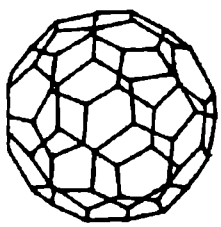


Figure IX.1. Icosaèdre tronqué

Cette structure de haute symétrie est celle des dômes géodésiques (coupoles géodésiques) dessinées par Buckminster Fuller – les structures spatiales les plus résistantes, les plus légères et offrant le plus grand volume jamais conçues. D'ailleurs, les dômes de Buckminster Fuller sont à l'origine du nom de "buckminsterfullerène".

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Théoriquement, pour le C_{60} on pourrait écrire 12500 structures de résonance ce qui signifierait une inertie chimique extrêmement élevée de cette molécule par suite d'une importante stabilisation par délocalisation. En réalité, compte tenu du principe structural que pour anneler le cycle benzénique à un anneau de 5 (ou 4) atomes de carbone il faut "fixer" les doubles liaisons du cycle aromatique de façon à ce que le cycle de 5 (4) atomes ne contienne pas une double liaison au niveau de l'arête commune, il n'y a qu'une seule structure du buckminsterfullerène (figure IX.2).

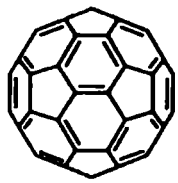


Figure IX.2. Structure du fullerène C_{60}.

Par conséquent, du point de vue de la réactivité chimique, cette petite coquille fermée (diamètre ~ 10 Å), constituée de 20 hexagones et 12 pentagones – ces derniers étant isolés les uns des autres – ne se comporte pas comme une molécule aromatique, mais plutôt comme ***un polyalcène***. Ce fait est aussi en accord avec la formule de simples et doubles liaisons suggérée par la symétrie icosaédrique et confirmée par les valeurs expérimentales des distances C-C: 1,44 Å pour les arrêtes communes à un pentagone et à un hexagone et 1,40 Å pour les arêtes communes à deux hexagones.

IX.1.2. Propriétés chimiques

Le C_{60} possède 240 électrons de valence dont 60 électrons π, ces derniers étant répartis sur les niveaux énergétiques de la molécule comme présenté sur la figure IX.3. Du fait de la faible séparation entre le dernier niveau occupé et le premier niveau libre de dégénéréscence 3, C_{60} accepte facilement électrons ce qui confère un caractère oxydant et des propriétés de "piège à radicaux". La faible fréquence de transition entre les deux niveaux conduit aussi à une absorption dans le visible, en accord avec la couleur magenta des solutions de C_{60} dans le toluène.

Six états de réduction distincts et réversibles du C_{60}, correpondants au remplissage de la plus basse orbitale inoccupée trois fois dégénérée, ont été observées en solution. Les formes réduites du C_{60} sont caractérisées par une réactivité accrue.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

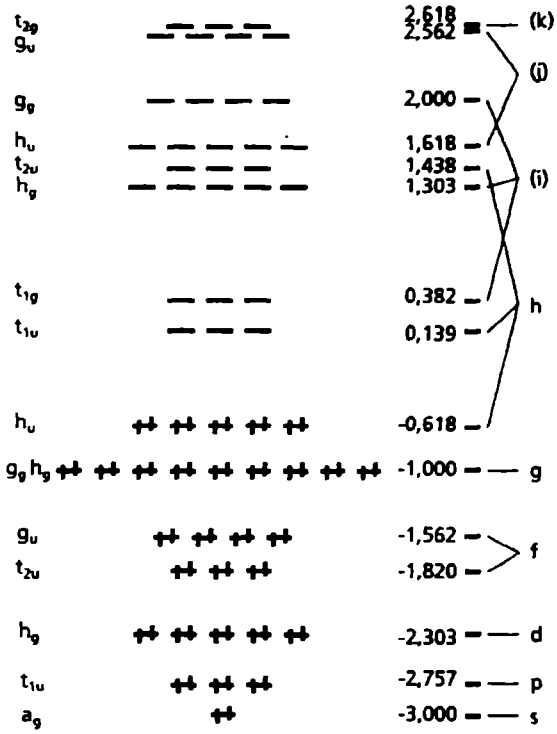


Figure IX.3. Structure électronique du fullerène C_{60}.

L'ouverture de doubles liaisons du fullerène par des carbanions est particulièrement bien adaptée pour incorporer de C_{60} en tant que coeur ou noeud dans des structures polymères "modèles" telles que colliers de perles, étoiles, réseaux etc. De toutes les méthodes de polymérisation, c'est la polymérisation anionique qui conduit à des polymères "vivants" dont le carbanion terminal est susceptible de s'additionner directement sur un fullerène. Nous présentons comme exemple le greffage du polystiryllithium sur le C_{60} et l'amorçage de la polymérisation anionique d'un monomère vinylique par les carbanions ainsi crées sur le fullerène (figure IX.4). (Une seule chaîne est représentée ici, mais il faut en greffer au minimum 5 pour que l'amorçage soit possible.)

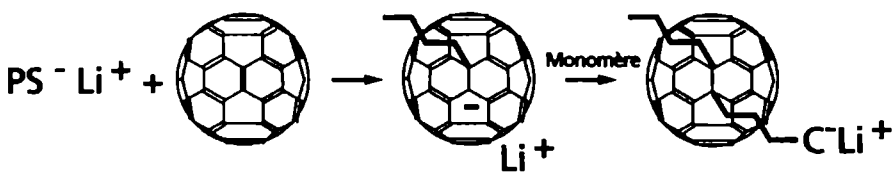


Figure IX.4. Insertion du fullerène C_{60} dans polystiryllithium par polymérisation anionique.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La synthèse des polymères contenant des unités fullerènes est d'un intérêt fondamental pour l'élaboration de films minces dont on attend des propriétés électroniques, optiques ou catalitiques remarquables.

Comme les autres molécules organiques insaturées, ***le C_{60} polymérise*** sous l'action combinée de la pression et de la température. On a ainsi obtenu, à des températures inférieures à 800°C et des pressions jusqu'à 80000 atm, de nouvelles formes de carbone, basées sur C_{60}, ayant des propriétés originales:

a) une phase 1D de symétrie orthorhombique formée de chaînes linéaires de molécules polymérisées (figure IX.5.a);

b) une phase 2D pseudotétragonale formée de plans quadratiques, où chaque molécule est conectée par de cycloadditions 2+2 aux 4 molécules premières voisines dans le plan (100) *cfc* original (figure IX.5.b);

c) une phase 2D rhomboédrique où chaque molécule établit des liaisons avec ses six premières voisines dans le plan de haute densité (111) de la structure *cfc* de départ (figure IX.5.c).

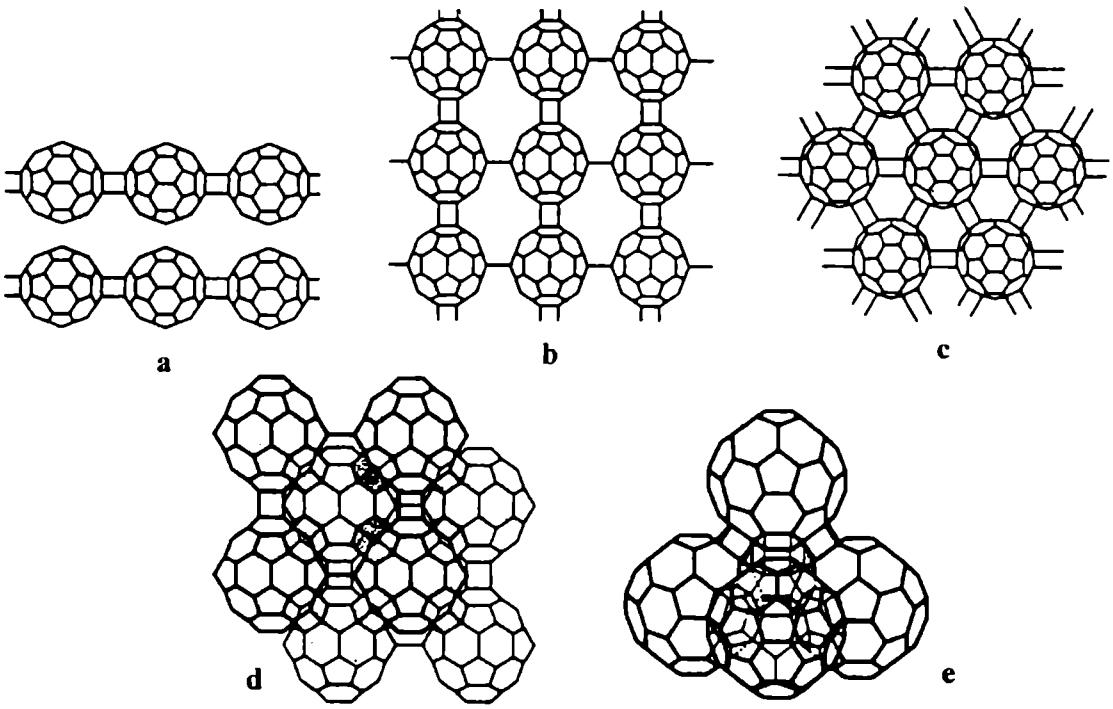


Figure IX.5. Phases polymères de C_{60}: a) phase 1D, b) phase 2D pséudo-tétragonale, c) phase 2D rhomboédrique, d) phase 3D dérivant de la phase 2D pséudo-tétragonale, e) phase 3D dérivant de la phase 2D rhombohédrique.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Des expériences récentes semblent indiquer l'obtention, à des températures inférieures à 800°C et pressions supérieures à 100000 atm, de deux phases 3D dérivant de nos phases 2D, par le rapprochement des plans quadratiques et hexagonaux, respectivement (figures IX.5.d et e). Les calculs théoriques prédisent pour ces phases "zéolites de carbone" des propriétés de dureté analogues à celles du diamant.

A des températures supérieures à 800°C, l'échantillon se transforme complètement, pour toutes les pressions, en phase graphitique, la structure moléculaire de C_{60} étant donc perdue.

A la température ambiante, la compression non hydrostatique des fullerènes (C_{60} est stable sous pression hydrostatique jusqu'à 200000 atm!) provoque un effondrement de leur structure en cage et permet un réarrangement des atomes de carbone dans le phase carbonée stable à haute pression: le diamant.

A la température ambiante, à haute pression mais aussi sous contraintes de cisaillement, un mécanisme encore inconnu conduit à la formation d'un matériau ultradur, capable de rayer le diamant nommé ***diamite***.

C_{60} peut aussi photopolymériser, le matériau obtenu étant le dimère (figure IX.6) qui, à la différence de C_{60} monomère, est insoluble dans du toluène.

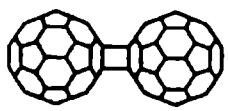


Figure IX.6. Le dimère du fullerène C_{60}.

Le réseau cubique face centrée du fullerène correspondant à un solide de van der Waals est appelé ***fullerite***. Dans un tel solide, la distance la plus courte entre les atomes de carbone des molécules voisines est de l'ordre de celle que nous trouvons entre les plans graphitiques (aussi appelés graphènes), ~ 3 Å. Alors que l'insertion d'espèces chimiques se produit entre les graphènes pour le graphite, elle a lieu entre les sphères pour les fullerènes, dans les différents sites de la structure *cfc*. Ainsi, des ***composés d'insertion du C_{60}*** peuvent être obtenus, dont certains du type M_xC_{60} (M = métal alcalin) ont des températures de transition supraconductrice supérieures à celle de tout composé équivalent du graphite ou de tout autre composé organique ou métallo-organique connu (max. 40 K).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IX.1.3. Propriétés physiques. Applications

Une des plus intéressantes propriétés du C_{60} est celle qu'un compression de ± 0,1 nm de cette molécule produit une variation modulable de deux ordres de grandeur de sa résistance électrique. Il en résulte un effet d'amplification au niveau moléculaire ce qui a permis la mise au point du premier dispositif électronique réalisé à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire du plus petit amplificateur connu à ce jour, la partie active une molécule de buckminsterfullerène.

La molécule de C_{60} montre une absorption non linéaire: l'absorption augmente fortement avec l'intensité lumineuse incidente. Afin de décrire l'absorption non linéaire de cette molécule, un modèle à cinq niveaux a été proposé (figure IX.7).

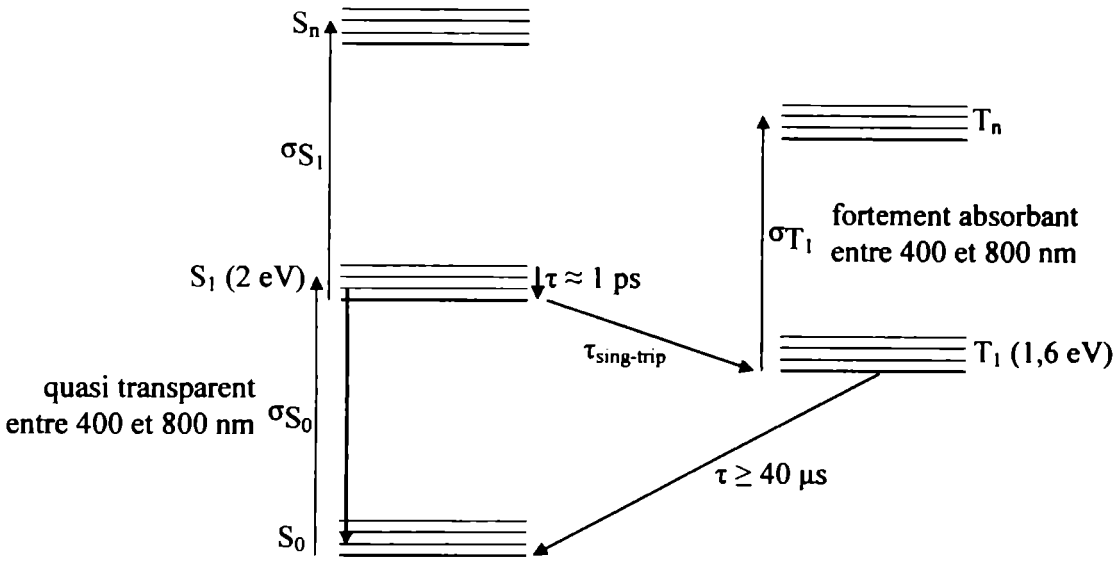


Figure IX.7. Niveaux électroniques et photophysique de C_{60}

Chaque état électronique de la molécule est associé à un grand nombre d'états vibroniques symbolisés par les lignes fines au-dessus de chaque ligne épaisse symbolisant l'état électronique sans vibrations. C_{60} possède des états excités de deux types, singulets et triplets, correspondant respectivement à un spin total de 0 et 1. L'absorption d'un photon d'énergie légèrement supérieure à celle de la transition du niveau fondamental vers le premier niveau excité, se déroule de la façon suivante: le photon incident crée un exciton dans un état vibronique associé au niveau S_1, qui se désexcite rapidement vers l'état à zero vibration ($\tau \approx 1$ ps). La plupart de ces excitons sont ensuite transférés vers le premier état triplet qui se trouve à une énergie inférieure: ce processus est intitulé ***conversion intersystème*** ou ***"intersystem crossing"***. L'existence d'une

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

absorption qui augmente avec l'intensité incidente résulte de la valeur plus grande de la section efficace des états excités (σ_{S_1} ou σ_{T_1}, respectivement pour l'état singulet S_1 ou l'état triplet T_1) par rapport à σ_{S_0}, la section efficace pour une absorption à partir de l'état fondamental. Par conséquence, l'absorption totale de l'échantillon augmente avec la population des états excités, donc avec l'augmentation de l'intensité. Ainsi, le fullerène C_{60} absorbe relativement peu entre 400 et 800 nm à l'état normal, mais son absorption est importante quand il est excité à l'état triplet le plus bas (T_1). Le C_{60} est donc, en principe, un matériau prometteur pour une application dans le domaine des limiteurs optiques dont le rôle est de protéger l'œil humain ou tout autre capteur contre des intensités supérieures à son seuil de destruction.

Les propriétés photochimiques des fullerènes, tels que le buckminsterfullerène, qui sont de bons accepteurs d'électrons en raison de leurs grandes possibilités de délocalisation de ces électrons, en font d'excellents candidats pour la préparation de matériaux photoconducteurs. Ainsi, l'irradiation, par la lumière visible, de films minces de C_{60} déposés sur une électrode, en présence d'un accepteur d'électron tel que l'acide ascorbique et en milieu aqueux désoxygéné, entraîne, en moins de 100 ms, l'établissement d'un courant stationnaire (réaction "a" sur la figure IX.8).

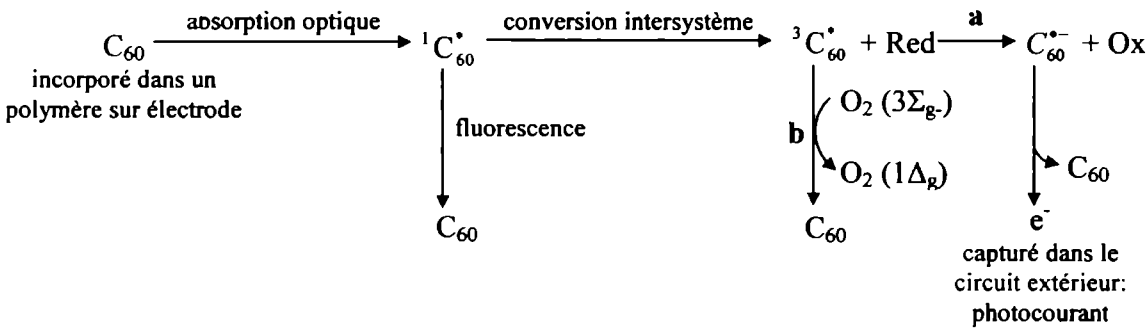


Figure IX.8. Photo-excitation de C_{60} et principe de la sonde à oxygène

Ce photocourant dépend très fortement de la concentration en oxygène, en raison de la très grande efficacité de photosensibilisation de l'oxygène moléculaire par l'état excité triplet du fullerène (réaction b) qui s'effectue avec un rendement quantique proche de l'unité. De par la compétition de la désactivation de l'état excité du C_{60} par les réactions "a" et "b", le photocourant mesuré (c'est-à-dire la réponse du capteur) varie comme l'inverse de la concentration en oxygène. Ce principe pourrait conduire à une amélioration de la sensibilité des oxymètres par extension de leur gamme de mesure vers les faibles concentrations (ppb).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IX.2. Le diamant

Le diamant c'est un autre état allotropique du carbone, hibridé en sp^3, constituant une maille cristalline cubique compacte; il se présente donc sous les formes du cube et de ses dérivés: octaèdre, dodécaèdre rhomboïdal, tétraèdre etc. Il peut être naturel ou synthétique.

Les diamants naturels sont appréciés selon leur couleur, leur transparence, leurs eaux mais aussi selon leur taille. L'unité de mesure quantitative pour les diamants c'est ***le carat***; il vaut 0,205 g. Grâce à leur teneur faible d'impuretés, à leur beauté et à leurs grandes dimensions (de quelques millimètres jusqu'aux dimensions d'une pomme!), les diamants naturels sont recherchés notamment pour leur utilisation en joaillerie et en orfèvrerie. Les diamants naturels aux formes imparfaites et moins purs (*bort*: gris, brun, translucide à opaque; *carbonado*: opaque de couleur noire) sont, de par leur dureté et leur abrasion exceptionnelles, réservés aux usages industriels: soit à pierre entière (outils de coupe, taille des autres diamants, couronnes de forage ...), soit broyé (*crushing bort*) en poudre (*grit*), employée pour le sciage, le meulege ou le travail du métal.

Le diamant est également obtenu par voie synthétique, ayant, jusqu'à présent, un usage industriel. Le premier diamant synthétique a été produit, en 1955, par General Electric, aux Etats-Unis, qui en 1970 arriva à créer le premier diamant de synthèse de qualité "gemme".

IX.2.1. Synthèse du diamant

Le diamant étant d'environ 50 p. 100 plus dense que le graphite, une pression élevée sera nécessaire pour la transformation graphite – diamant. D'autre part, le point de fusion élevé du graphite indique des liaisons très fortes entre ses atomes de carbone et, par conséquent, une température très élevée sera nécessaire pour leur donner la mobilité requise pour la formation d'un nouveau arrangement.

Mécanismes de transition graphite – diamant

Le graphite peut se transformer en diamant, en présence ou en absence de certains catalyseurs, dans ce dernier cas étant nécessaires des pressions et des températures plus élevées.

En absence de catalyseur, la transition graphite – diamant se réalise par exposition prolongée du graphite à une température de 3300 K sous une pression de 110-120 kbar ou par échauffement rapide avec un courant de grande intensité, pendant quelques millisecondes, à 3000

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

K et sous une pression de 120-130 kbar. La température de transformation du graphite en diamant, aux pressions mentionnées, est de quelques centaines de degrés inférieure à celle de fusion du carbone. Par conséquent, la transition non catalytique graphite – diamant se produit en phase solide et consiste en un réarrangement de la structure cristalline.

La transition indirecte (catalytique) a lieu avec changement d'état dans la succession solide-liquide-solide, par l'intermédiaire du ***mécanisme*** dit ***catalyseur-solvant***, le rôle principal du catalyseur étant de réduire l'énergie d'activation de la transformation afin d'obtenir une vitesse de réaction suffisamment élevée à des températures et pressions plus faciles à atteindre. La transition catalytique étant appliquée à l'échelle industrielle, nous allons la présenter plus en détail.

Considérations théoriques et expérimentales

Le catalyseur doit se trouver à l'état fondu afin de permettre la croissance des cristaux de diamant (similaire au phénomène de cristallisation en solution) dans les conditions de pression et température où le diamant est stable. Ainsi, l'intersection de la courbe de fusion de l'eutectique métal-carbone à celle d'équilibre graphite-diamant, définit la limite inférieure de pression et température qui pourraient être utilisées pour obtenir le diamant un présence d'un certain catalyseur. Sur la figure IX.9 est présenté, à titre d'exemple, le diagramme correspondant au système Ni-C, utilisé dans la synthèse du diamant. Parmi les catalyseurs utilisés, on cite: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Tl.

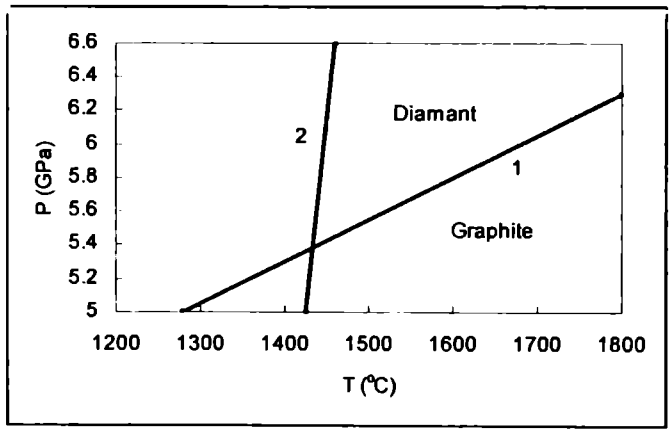


Figure IX.9. Détermination des conditions de synthèse du diamant dans le système Ni-C (1 – courbe d'équilibre graphite-diamant, 2 – courbe de fusion de l'eutectique Ni-C).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Si la pression et la température de synthèse sont déplacées, dans la région de stabilité, loin de la courbe d'équilibre, les vitesses de cristallisation et de croissance du diamant augmenteront, tandis que la taille moyenne des cristaux baissera.

Bien que la force principale qui assure la formation du diamant est la différence de potentiel thermodynamique entre graphite et diamant, de par la dépendance existant entre la solubilité du carbone dans le catalyseur et la température, un gradient de température entre le graphite et le catalyseur fondu, où se trouvent les germes de diamant, pourrait accélérer la croissance des cristaux de diamant.

La transformation carbone – diamant se réalise dans un film métallique très mince (~ 0,1 mm d'épaisseur) qui sépare les deux phases. Bien que le catalyseur reste essentiel, la transformation est presque "directe". Une preuve dans ce sens c'est la grande difficulté de croissance observée lorsque le diamant est enfoncé dans le catalyseur fondu, même si un seul millimètre le sépare de la source de carbone.

Pour la transition graphite – diamant en présence d'un métal catalyseur a été élaboré un modèle supposant trois étapes principales: i) dissolution du carbone dans le métal, ii) cristallisation du diamant et iii) croissance des cristaux.

Les conclusions obtenues à partir de ce modèle étant en concordance avec les réalités expérimentales concernant les conditions de synthèse, on considère à l'heure présente que le mécanisme qui en résulte est le plus probable. Ainsi, après la fusion du métal, le carbone s'y dissout jusqu'à ce que la concentration d'équilibre est atteinte. Dans ces conditions, étant donné qu'à la température T_0, supérieure à celle de fusion d'eutectique métal-carbone (point d'eutexie, T_E), la concentration d'équilibre du carbone de la phase diamant est inférieure à celle de la solution métallique, la concentration du carbone dans cette dernière va diminuer en précipitant la phase stable, le diamant. Du point de vue thermodynamique, on peut considérer que les germes de diamant apparaîssent grâce aux fluctuations de phase du matériau initial (graphite dans la solution métal-carbone). La croissance du cristal se réalise par diffusion d'atomes ou de groupements d'atomes de carbone vers le germe de diamant existant. Ce processus de diffusion se déroule aussi longtemps que la concentration du carbone dans la solution métal-carbone est supérieure à celle de la phase diamant. Si dans le voisinage proche des germes de diamant, les atomes de carbone manquent, une perturbation, voire un arrêt, du processus de croissance sera observé. D'autre part, si l'équilibre énergétique du système ne favorise pas la croissance des

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cristaux de diamant (lorsque le système, tout entier ou une partie de celui-ci, est à une température supérieure à celle correspondant à l'équilibre graphite-diamant) ou la réaction avec le catalyseur (à cause des mouvements de vibration, les atomes de carbone pourraient passer de la phase diamant dans la solution métal-carbone), le diamant se dissout partiellement ou, voire, totalement.

La transformation du graphite en diamant est donc un processus réversible, à l'équilibre:

$$\text{Graphite}_{(s)} + \text{Me}_{(l)} \underset{\text{nucléation et croissance du graphite}}{\overset{\text{dissolution du graphite } (T > T_E)}{\rightleftharpoons}} \text{Solution Me-C}_{(l)} \underset{\text{dissolution du diamant } (T > T_{g\text{-}d})}{\overset{\text{nucléation et croissance du diamant } (c > c_0)}{\rightleftharpoons}} \text{Diamant}_{(s)} + \text{Solution Me-C}_{(l)}$$

Réalisation technologique

La synthèse catalytique du diamant nécessite températures et pressions élevées: 2000°C et 100 kbar, respectivement. L'utilisation de certains catalyseurs appropriés a pour résultat une réduction de pression et de tempéarture respectivement jusqu'à 50-60 kbar et 1360-1450°C. Si le catalyseur est un alliage, Ni-Fe par exemple, la pression minimale nécessaire diminue jusqu'à 40 kbar et la température jusqu'à 1300°C. Les études les plus récentes portent sur certains alliages de métaux du groupe VIII avec des métaux tels que Sn, Cu ou sémimétaux tels que Ge et Si, qui diminueraient la pression et la température respectivement jusqu'à 25-30 kbar et 1100°C. Néanmoins, la température de synthèse ne peut pas être réduite trop car une diminution trop élevée de la mobilité des atomes de carbone aura lieu ce qui conduirait à des durées trop longues de croissance des cristaux.

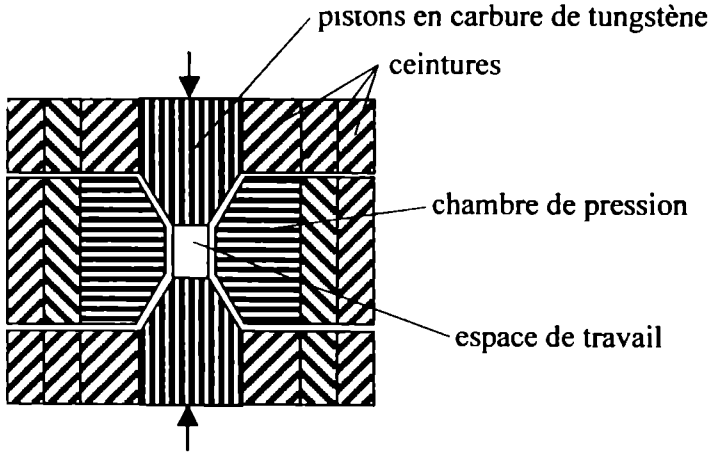


Figure IX.10. Schéma de l'appareil de type "girdle".

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La synthèse se réalise dans des cellules haute pression placées dans des appareils "belt" ou "girdle", ces derniers étant, à leur tour, placés sous presses de 500 tf. A des températures supérieures à 2000°C et dans un volume de 10 cm^3 environ, les appareils belt et girdle ont permis l'obtention des pressions supérieures à 100 kbar. Sur la figure IX.10 est représenté schématiquement un appareil girdle, sa construction étant plus simple par rapport à l'appareil belt.

Les cellules haute pression peuvent être avec ou sans gradient de température. La cellule sans gradient de température est présentée sur la figure IX.11. Le métal et le graphite sont introduits dans le cylindre réfractaire qui est ensuite fermé avec les deux disques en métal réfractaire. Après avoir atteint dans la cellule une pression de 50-60 kbar, le cylindre est électriquement chauffé jusqu'à la fusion du métal et dissolution du graphite dans la fusion. Dans ces conditions, en maintenant la pression et la température à des valeurs appropriées, toute la quantité de graphite se transforme en diamant en quelques minutes. La taille des cristaux de diamant ainsi obtenus ne dépasse pas 1-2 mm.

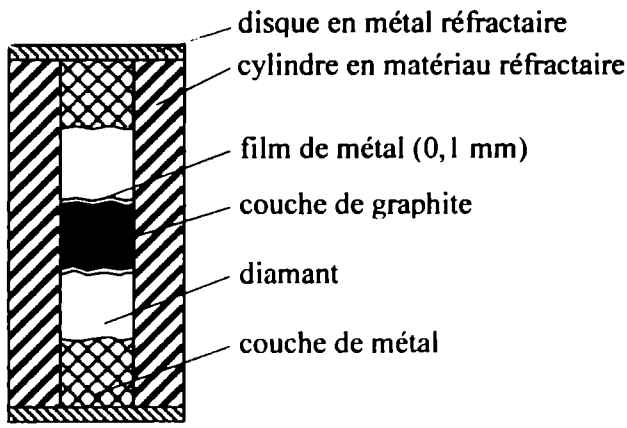


Figure IX.11. Cellule sans gradient de température pour la synthèse du diamant.

Diamants synthétiques de plus grandes tailles pourraient être obtenus en utilisant une cellule de pression à gradient de température constant. Par contre, sept jours sont nécessaires pour obtenir, dans ces conditions, un cristal de diamant de 5 mm ayant un carat, ce qui n'est pas économiquement efficace pour la production industrielle.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IX.2.2. Propriétés

Le diamant est le plus dur des matériaux (indice 10 sur l'échelle de dureté de Mohs): il raye tous les autres matériaux et n'est rayé que par lui-même, mais il peut se casser sous un choc. Malgré sa dureté, le diamant se clive facilement, mais il est extraordinairement résistant à la compression. Il a un fort pouvoir réflecteur (18% contre 4% pour le verre) et une dispersion élevée (5 fois celle du verre). Son indice de réfraction est plus élevé que celui de n'importe quel autre milieu transparent. Lorqu'il est éclairé, un diamant transparent et incolore fournit une multitude de jeux de lumière, que l'on appelle feux. Il possède aussi deux propriétés physiques généralement contradictoires: il est à la fois un excellent isolant électrique et le meilleur conducteur de chaleur connu. Dopé bore, le diamant devient un semiconducteur de type p.

Il est inattaquable aux acides et aux alcalis. Il brûle à haute température, vers 800°C, en donnant du CO_2. Chauffé à l'abri de l'air à 1885°C, le diamant se transforme en graphite.

IX.3. Le carbyne

Le carbyne est la forme allotropique du carbone constituée des macromolécules monodimensionnelles. Il est obtenu par la déshydropolycondensation oxydante de l'acétylène et se présente sous forme de cristaux gris-clair. Il peut également être obtenu par l'action d'un faisceau laser sur le pyrographite ou par chauffage de la fibre de carbone ex-PAN, à une température de 2750°C.

Il y a deux formes de carbyne, toutes les deux affectant le système hexagonal:

1) α-carbyne à structure du type polyacétylène:

$$-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-$$

2) β- carbyne à structure du type polycumulène:

$$=C=C=C=C=C=C=C=C=C=C=$$

Habituellement, le carbyne est caractérisé par un mélange des deux formes pouvant être facilement distinguées par spectroscopie IR.

Cette variété de carbone est assez mal connue car peu stable. De par la diminution de la rigidité du squélette moléculaire de carbone, une augmentation de la conductivité thermique dans la série diamant-graphite-carbyne est observée. Les fibres de carbyne présentent une résistance à la rupture supérieure à tout autre matériau fibreux.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

X. FIBRES

X.1. Introduction

D'une manière générale, le terme ***fibre*** désigne des matériaux se présentant sous forme de filaments ou brins, de diamètre compris entre quelques µm et quelques dizaines de µm et possédant des valeurs du rapport longueur/diamètre supérieures à 100, pouvant atteindre des valeurs pratiquement infinies dans les cas de fibres continues.

La fibre est une forme extrême de la matière dont les propriétés de résistance à la rupture (ou ténacité) et d'élasticité sont proches de leurs valeurs théoriques. Ainsi, par exemple, de par la nature de ses liaisons chimiques entre atomes d'oxygène et de silicium, plus fortes que celles qui lient les atomes de fer dans le métal, le verre devrait être beaucoup plus résistant que l'acier. Il l'est effectivement mais seulement sous forme de fibres. En effet, l'étirage de la matière durant la fabrication des fibres crée une augmentation de surface (on calcule aisément que pour une fibre cylindrique dont on réduit le diamètre d'un facteur 100, on provoque une augmentation de surface du même ordre). Les micro-défauts de surface du verre à partir desquels se propagent les fissures qui rendent cassant sont éliminés par la déformation plastique et le mouvement de la matière de l'intérieur du filament vers la surface.

Pour que la fibre conserve sa résistance elle doit être protégée contre l'abrasion et le effets de l'environnement ce que l'on réalise par ensimage. D'autre part, en juxtaposant les fibres en faisceaux, en feutres et en tissus, on renforce encore les propriétés de résistance aux contraintes car la rupture d'une fibre ne se propage pas aux autres. Les résultats sont encore améliorés si le faisceau est noyé dans une matrice ce qui est le cas des matériaux composites.

X.2. Fibres de verre

Il existe 7 types importants de fibres de verre notées A, C, D, E, R, S et AR. Toutes sont, bien entendu, à base de silice SiO_2, avec des teneurs massiques allant de 55 à 75%, additionnée d'éléments variés destinés à la production des verres spéciaux. A titre d'exemple, la fibre de type AR (Alkali Resistant) outre SiO_2 et Na_2O, contient 16% de ZrO_2.

Pour la fabrication, on procède à la fusion directe des matières premières puis à l'étirage à travers une filière pour produire des filaments ayant un diamètre compris entre 5 et 15 µ. Les fibres sont conditionnées en faisceaux ou mèches multifilaments.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Malgré le brusque refroidissement de 1500 à 200°C en quelques dixièmes de seconde, il n'y a pas de contrainte résiduelle dans la fibre et elle est isotrope.

Comme il l'a déjà été indiqué, un ensimage est appliqué aux fibres; il empêche notamment le frottement des filaments les uns contre les autres. A cet ensimage on ajoute, pour les fibres destinées au renfort d'une matrice organique, des promoteurs d'adhésion, tels que des trialcoxysilanes $(RO)_3Si(CH_2)_3X$, déstinés à assurer des pontages entre la fibre de verre et la matrice. Notons que la fibre de verre est le renfort le plus utilisé pour les matériaux composites.

X.3. Fibres de bore

Le bore est l'élément le plus léger qui se prête à la fabrication de fibres et la fibre de bore a été la première fibre à haut module (400 GPa) à être développée. Toutefois, son coût élevé en limite les usages.

La fibre de bore est obtenue par dépôt continu, sur un filament de tungstène chauffé par effet Joule, de bore élaboré par réaction en phase gaseuse (CVD) du trichlorure de bore avec l'hydrogène:

$$BCl_3 + 3/2H_2 \longrightarrow B\downarrow + 3HCl$$

La fibre de bore n'est donc pas une fibre chimiquement homogène mais ***une fibre du type dépôt/support***: B/W.

Ces fibres sont utilisées comme renfort pour les matériaux composites.

X.4. Fibres de carbone

Les fibres de carbone modernes datent des années '50 où de fibres de carbone de qualité acceptable ont été obtenues aux Etats-Unis par pyrolyse de fibres de rayonne. A l'heure actuelle les fibres de carbone d'une très bonne qualité sont obtenues à partir d'un précurseur polyacrylonitryle (PAN), fibre constituée de macromolécules linéaires dont la pyrolise conduit à une structure uniquement constituée d'atomes de carbone.

Le procédé d'obtention des fibres de carbone à partir d'un précurseur PAN, présente trois étapes principales:

1) ***La stabilisation*** – qui consiste en une cyclisation et oxydation partielle réalisées par chauffage à l'air à 250°C pendant 2 à 3 heures.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

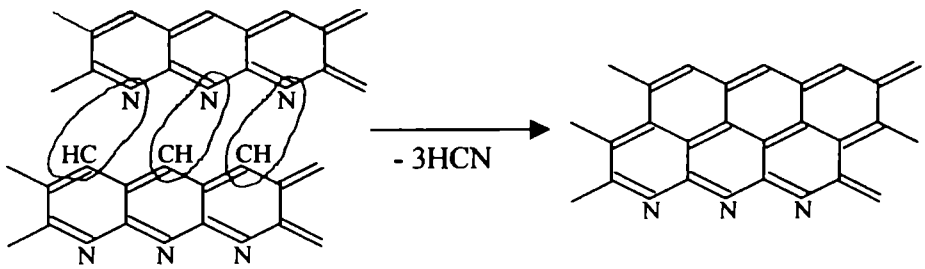
2) ***La carbonisation*** – qui s'effectue sous atmosphère d'azote à 1000-1500°C, ce qui conduit à l'élimination des atomes d'hydrogène, d'azote et d'oxygène. A 1500°C il ne reste que les atomes de carbone arrangés parallèlement à l'axe de la fibre; il n'y a pas d'ordre dans le sens transversal et une structure de type graphite n'est jamais produite. Les fibres obtenues ont une pureté de 97 à 98% en C et une masse volumique inférieure à celle du graphite. La structure est poreuse, la résistance en traction est élevée (de 3000 à 5000 MPa) et le module est faible (de 250 GPa). Les ***fibres*** sont dites ***à haute résistance*** (***HR***).

3) ***La graphitisation*** – qui se réalise par le passage dans un four à 2500-3000°C, le résultat étant l'obtention des ***fibres à haut module*** (***HM***) avec une structure proche de celle du graphite. Le module atteint 500GPa mais en raison de la plus grande cristallinité de ces fibres, la résistance à la rupture diminue et est seulement de l'ordre de 2500 à 3000 MPa.

Il faut souligner que pendant toutes les étapes du processus, la fibre est soumise à un étirage, ses propriétés mécaniques étant ainsi considérablement renforcées dans le sens de la contrainte.

Les réactions impliquées dans ce processus d'obtention des fibres ex-PAN sont complexes, pouvant être, d'une manière simplifiée, présentées sur la figure X.1.

Le mécanisme qui pourrait expliquer l'élimination de l'azote sous forme de HCN est le suivant:



Il est à noter que pour des raisons économiques, des efforts importants sont actuellement consacrés, notamment au Japon, au développement de fibres de carbone à partir de brai (en anglais pitch), fibres qui seraient beaucoup moins chères que les fibres ex-PAN.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

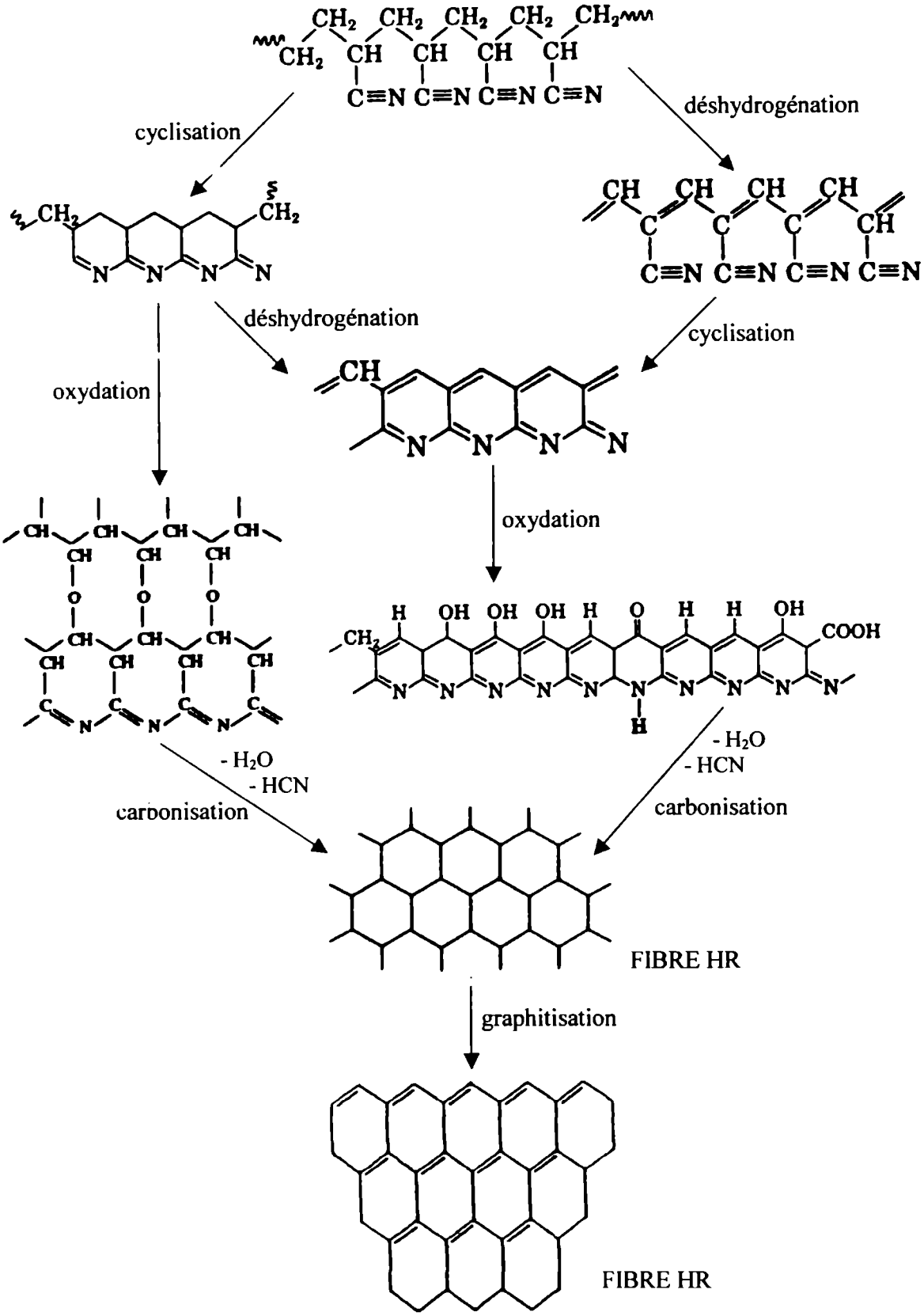


Figure X.1. Réactions simplifiées d'obtention des fibres ex-PAN.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les fibres de carbone se caractérise par des ***propriétés*** remarquables:

- point de sublimation supérieur à 3600°C,
- résistance physico-mécanique élevée,
- grande résistance à la corrosion,
- densité faible,
- conductivité électrique appréciable.

Elles sont principalement utilisées comme renfort pour les matériaux composites. Les tissus et les feutres de fibre de carbone sont utilisés dans l'industrie chimique pour filtrer les liquides et les gaz fortement corrosifs à température élevée.

X.5. Nanostructures de carbone

Dans le suie obtenue par la méthode de l'arc électrique dans le réacteur à fullerènes, outre celles-ci résulte, de façon minoritaire, nanoparticules et nanotubes de carbone.

Les nanoparticules de carbone ont une forme sphérique déduite de C_{60}, certaines ayant une structure en "oignon", avec plusieurs couches de carbone concentriques.

Les nanotubes de carbone sont des tubes de diamètre de l'ordre de nanomètre et de longueur pouvant atteindre le millimètre. La plupart de ces structures sont formées de couches carbonées concentriques (emboîtées les unes dans les autres) parfaitement rectilignes et fermées, soit seulement aux extrémités, soit en répétition à l'intérieur des cylindres (comme des noeuds de bambou) par des hémisphères. La spectroscopie Raman a permis de retrouver pour ces nanotubes les caractéristiques des surfaces graphènes.

Dans le méthode de l'arc électrique, les nanotubes sont coproduits de façon minoritaire, la purification étant fastidieuse et délicate, et conduisant à des quantités de l'ordre de quelques milligrammes pour une préparation, donc très faibles, ce qui constitue un obstacle majeur pour leur utilisation.

La méthode catalytique de préparation des nanotubes

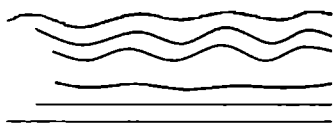
Il y a maintenant plusieurs dizaines d'années que l'on sait produire en quantité notable des filaments de carbone par décomposition catalytique de précurseurs carbonés tels que des hydrocarbures (méthane, acétylène) ou le monoxyde de carbone. Nombre de ces filaments apparaissent sous la forme de tubes et contiennent une particule de catalyseur à leur extrémité.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Leur diamètre, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, varie essentiellement avec la taille des cristallites du catalyseur utilisé.

Ce procédé catalytique a été amélioré en vue de l'adapter à la production de nanotubes. Sachant que le diamètre du filament est largement déterminé par la dimension des cristallites de catalyseur, les efforts ont porté sur l'obtention des particules catalytiques de petite taille. La méthode consiste à imprégner un support inerte (alumine ou silice) avec une solution aqueuse d'un sel du métal; après évaporation de l'eau, le produit est calciné puis réduit par l'hydrogène à basse température.

Des nanotubes ont ainsi pu être formés par décomposition de l'acétylène à 900°C sur des catalyseurs à base de fer ou de cobalt. Ils présentent des morphologies extrêmement variées et, contrairement aux nanotubes produits par arc électrique, les couches carbonées sont très ondulées, leur ouverture étant de forme conique ce qui prouve un mécanisme de croissance sur une particule de catalyseur :



Après la séparation du catalyseur par dissolution de la silice dans HF et du cobalt dans une solution d'acide nitrique dilué, les nanotubes sont fortement transforméspar un traitement à 2800°C, au point de devenir assez semblables aux nanotubes préparés dans un arc électrique: les couches aromatiques sont parfaitement rectilignes et les extrémités sont maintenant fermées.

Dans des conditions optimisées, 1 g de catalyseur permet la préparation de l'ordre d'un gramme de nanotubes.

Les faisceaux de tubes monocouches possèdent une résistance supérieure aux meilleurs aciers et conduisent le courant électrique aussi bien que le cuivre! Donc, ces tubes pourraient dans l'avenir renforcer les propriétés mécaniques des matériaux composites ou être utilisés pour concevoir des composants nanoélectroniques.

X.6. Autres nano-objets

La méthode de synthèse par plasma d'arc électrique utilisant un réacteur à fullerènes modifié par la technique "électrodes composites", permet d'élaborer une grande diversité de nano-objets: nanoparticules encapsulées par du carbone, nanofils gainés par des tubes

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

graphitiques, nanotubes de nitrure de bore. Ainsi, si l'anode de graphite est remplacée par une anode composite "graphite-élément" on obtient des nanofils et nanoparticules encapsulés par 2 à 20 couches graphitiques concentriques, leur composition étant soit l'élément pur, soit un carbure de l'élément.

Si les électrodes de graphite sont remplacés par des électrodes de borure d'hafnium qui qui permettent l'apport de l'élément bore, et à la place de l'hélium est choisi comme gaz support du plasma l'azote, alors on obtiendra les nanotubes de BN.

Les applications de ces objets de taille nanométrique, possédant des propriétés spécifiques: magnétiques, électriques, supraconductrices et isolantes, pourraient concerner les domaine suivants: les nanotechnologies, l'électronique moléculaire, le renforcement des polymères, les nanocomposites.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

XI. MATERIAUX COMPOSITES

XI.1. Définition. Classification

Un ***composite*** est un solide polyphasé ayant pour but d'associer des matériaux aux caractéristiques complémentaires, au sein du même matériau, de manière à lui conférer un ensemble de propriétés originales que les constituants seuls n'atteignent pas. Ainsi, chaque composant garde ses caractéristiques individuelles mais contribue à celle du composite seulement par ses qualités et non pas par ses défauts (effet de synérgie).

Même si dans la nature existe des matériaux composites, tels que le bois, les os etc., du point de vue technique cette notion se réfère aux matériaux créés artificiellement.

Le composite comporte un matériau de base, ***la matrice***, renforcé par une armature sous forme de particules ou fibres, ***le renfort***.

Selon la nature de la matrice il y a trois groupes de composites :

- composites à matrice métallique,
- composites à matrice organique (polymères),
- composites à matrice céramique.

Si on considère comme critère de classification ***la configuration géométrique et l'orientation du renfort***, il y aura plusieurs groupes de composites :

- à fibres discontinues – orientées
  – aléatoirement orientées
- à fibres continues – unidirectionnelles
  – multidirectionnelles
- à grosses particules ($d > 1\ \mu$)
- à microparticules ($d > 1\ \mu$).

XI.2. Compatibilité matrice-renfort

Lors de l'obtention d'un composite il faut prendre en considération la compatibilité physique et chimique des composants.

Un facteur important concernant la compatibilité physique, c'est la différence $\Delta\alpha$ entre les coefficients de dilatation thermique des composants, qui doit être la plus faible possible. Ainsi, à des températures où la matrice et le renfort ne subissent plus des déformations plastiques, la

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

différence entre leurs coefficients de dilatation thermique détermine l'apparition de tensions internes et des effets qui en résulte. Dans le cas des composites céramiques, par exemple, on dit qu'il y a une bonne compatibilité physique lorsque la différence $\Delta\alpha$ est faible et le matériau dispersé possède une capacité de déformation thermique supérieure ($\alpha_r > \alpha_m$).

Lors de la réalisation des composites par association du renfort avec la matrice à l'état fondu, pour éviter la dégradation par fusion du matériau de renforcement, ce dernier doit posséder un point de fusion supérieur à celui de la matrice.

Lorsque le composite sera soumis à des solicitations mécaniques importantes, le module d'élasticité du renfort doit être supérieur à celui de la matrice afin d'assurer le transfert de charge mécanique entre composants. Grâce à ce transfert de charge mécanique, le composite aura une résistance à la rupture comparable à celle des fibres, mais sans avoir leur fragilité. Par contre, une très forte adhésion entre le renfort et la matrice aura comme résultat une augmentation de la fragilité du composite.

En ce qui concerne la compatibilité chimique, il faut que les réactions chimiques entre composants soient absentes ou se déroulent seulement dans une petite mesure. A haute température, lorsque les processus s'intensifient, certains composés chimiques peuvent se former, supprimant la liaison directe entre les composants et conduisant ainsi à l'abaissement de la résistance mécanique du composite. Pour empêcher les processus d'intéraction chimique entre les composants, il faut réaliser:

- un choix de paramètres convenables pour la fabrication du composite, tels que la température et la durée de réalisation du mélange;
- un choix de certains couples de matériaux entre lesquels il n'existe que des intéractions faibles à l'interface;
- un recouvrement des fibres ou des particules (ensimage) avec des matériaux qui empêchent les processus de diffusion, la fibre étant en même temps protégée contre l'abrasion et les effets de l'environnement.

A noter qu'il n'est pas toujours nécessaire d'éliminer complètement les phénomènes de nature chimique à l'interface car l'existence d'une zone d'interaction pourrait créer une liaison forte entre les composants ayant des conséquences positives sur le comportement mécanique du composite.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

XI.3. Composites carbone-carbone

Ces matériaux, qui sont constitués exclusivement de carbone, ont été créés pour leurs propriétés exceptionnelles: sont légers, ont une bonne tenue à l'usure abrasive et au choc thermique et possèdent une grande inertie chimique et biologique. D'ailleurs, ces propriétés détermine leur utilisation dans le domaine aéronautique (boucliers thermiques des missiles balistiques, systèmes de freinage des avions), dans l'industrie médicale (les prothèses chirurgicales) et dans l'industrie chimique (conduits utilisés à haute température).

La méthode principale d'obtention des composites carbone-carbone consiste en ***l'imprégnation*** des fibres de carbone par diverses résines synthétiques, asphalte ou goudron de pétrole, suivie d'un ***compactage***. Le matériau qui en résulte est chauffé sous atmosphère d'azote jusqu'à 1500°C ce qui conduit à l'élimination de l'hydrogène et d'autres substances volatiles. C'est l'étape de ***carbonisation***. Celle-ci est suivie d'une étape de ***graphitisation*** à 2500-3000°C sous atmosphère d'azote (figure XI.1).

Afin de remplir les pores qui apparaissent par la vaporisation partielle du matériau de la matrice lors des traitements thermiques, le matériau est soumis à une nouvelle imprégnation suivie d'une nouvelle étape de carbonisation-graphitisation. Un composite de plus en plus compacte est obtenu par répétition de ces étapes technologiques.

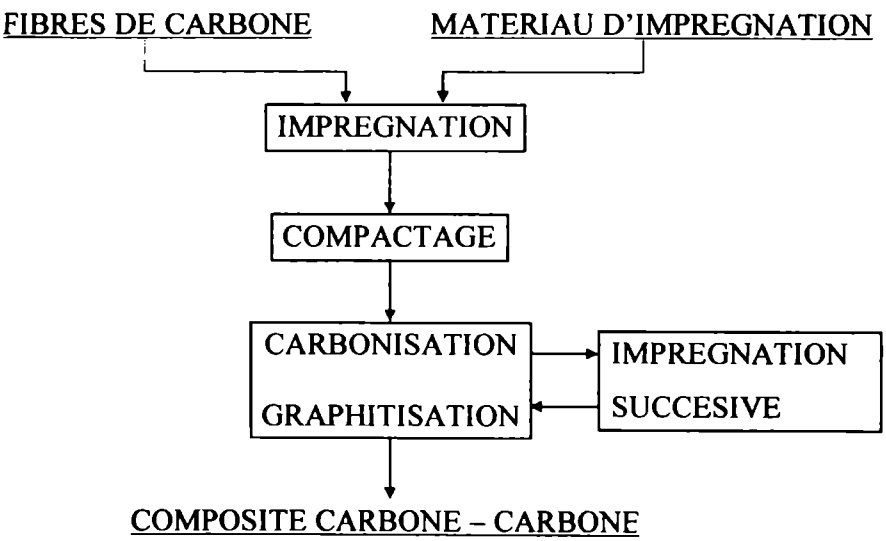


Figure XI.1. Schéma des étapes technologiques du processus d'obtention des composites carbone-carbone

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Sous atmosphère inerte, les composites carbone-carbone maintiennent leurs propriétés jusqu'à 2000°C. Par contre, dans des conditions habituelles ils réagissent aisément avec l'oxygène de l'air, même à 500°C, ce qui nécessite l'application d'un dépôt protecteur sur le composite. De par sa bonne compatibilité avec le composite carbone-carbone et ses propriétés remarquables: grande résistance à l'oxydation jusqu'à 1700°C, bonne tenue à haute température, le carbure de silicium est le matériau de recouvrement idéal. La méthode de dépôt en phase vapeur en est utilisée, se basant sur une des réactions suivantes:

$$CH_3SiCl_3 \longrightarrow SiC\downarrow + 3HCl$$

$$SiCl_4 + CH_4 \longrightarrow SiC\downarrow + 4HCl$$

La résistance à l'oxydation du carbure de silicium est due à la formation sous air d'une couche cohérente de silice superficielle autoprotectrice.

XI.4. Considérations générales sur d'autres matériaux composites

Les ***composites à matrice métallique*** sont, par rapport à ceux à matrice en polymères, résistants à l'action des solvants organiques et, par rapport à ceux à matrice céramique, plus ténaces et plus faciles à usiner. Les plus répandus sont constitués d'une matrice à base de cuivre, aluminium, magnésium, nickel, titane, alliages ferreux et superalliages, renforcée par une armature de fibres ou de particules de graphite, B/W, oxydes (Al_2O_3, Al_2O_3-SiO_2, TiO_2, ZrO_2), carbures (SiC, TiC) ou nitrures (Si_3N_4, AlN).

Parmi les techniques d'obtention des composites à matrice métallique, on cite:

- la dispersion du renfort dans la fusion d'un métal ou dans un alliage métallique partiellement solidifié par agitation mécanique ou au moyen d'ultrasons;
- l'injection des particules du renfort dans un jet d'alliage qui coule dans un moule;
- l'obtention du renfort dispersé dans le matrice métallique par voie chimique (obtention de AlN dans les alliages d'alminium, par exemple);
- la métalurgie des poudres: consolidation d'un mélange homogène de poudres métallique (la matrice) et céramique (le renfort) par compression à froid ou à chaud.

Les ***composites à matrice céramique*** sont, le plus souvent, des composites céramique-céramique qui se sont développés grâce à leurs propriétés remarquables: réfractarité, stabilité à haute température, résistance à la corrosion, légèreté et robustesse. Ainsi, différents couples matrice-renfort ont été conçus:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- SiC - fibres de SiC – avec une compatibilité physique et chimique idéales;
- Si_3N_4-BN – qui combine les propriétés mécaniques excellentes du nitrure de silicium avec une bonne tenue au choc thermique du nitrure de bore;
- verre de silice sintérisé - fibres de SiC – avec des propriétés isolatrices et de réfractarité grâce auxquelles ce composite est utilisé pour plaquer les véhiculs orbitaux et les boucliers thermiques des engins spatiaux.

Afin d'obtenir des composites à matrice ceramique d'une très bonne qualité, il faut:

- englober complètement et disperser uniformément le renfort dans le matrice;
- éviter la rupture des fibres pendant le processus technologique d'obtention du composite;
- réaliser les pièces ayant la configuration la plus proche possible de celle correspondant au produit final pour éviter l'usinage ultérieur, très difficile, du composite.

Il faut enfin noter que les plus répandus matériaux composites comportent une ***matrice en résine organique*** (époxyde ou polyester) renforcée par une armature de fibres de verre, de carbone, de B/W etc.

Une méthode moderne de fabrication, par exemple, des composites à matrice en polypropylène renforcée par une armature de fibres de verre, est basée sur la technique de réalisation du papier. Ainsi, le polypropylène en poudre et les fibres de verre hachées sont uniformément dispersés dans une écume. Après déshydratation, séchage et compression (à froid ou à chaud) résulte des feuilles. Ces dernières, par compression à chaud dans un moule, engendre des pièces ayant la configuration désirée.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

XII. ELASTOMERES THERMOPLASTIQUES

XII.1. Introduction

Les élastomères thermoplastiques constituent une classe spéciale de matériaux qui allient les propriétés de souplesse des caoutchoucs à la mise en oeuvre thermoréversible des matières thermoplastiques. Ainsi, à la température ambiante, les élastomères thermoplastiques ont un comportement similaire aux caoutchoucs vulcanisés: ils peuvent être étirés ayant une bonne revenue élastique et se caractérisent par des valeurs élevées de la résistance en traction, sans avoir été vulcanisés. Contrairement à la réticulation chimique, les molécules d'élastomere thermoplastique sont physiquement associées par l'intermédiaire des régions de phases distinctes de chaque molécule, résultant ainsi une structure rigide. Etant donné que la rigidité de ces régions de phases distinctes est réversible, au-delà d'une certaine température les élastoméres thermoplastiques gagnent les propriétés d'une matière plastique, en pouvant ainsi être façonnés par des procédés qui leurs sont caractéristiques (extrusion ou injection), pour regagner après refroidissement, les propriétés élastiques.

L'efficience économique des élastomères thermoplastiques résulte du fait qu'ils ne nécessitent pas vulcanisation (opération grande consumatrice d'énergie) et que les déchets qu'ils génèrent sont totalement recyclables. C'est pourquoi ils sont considérés comme des ***caoutchoucs spéciaux***.

XII.2. Structure

Les propriétés, similaires au caoutchouc vulcanisé, des élastomères thermoplastiques sont dues à leur structure spéciale. Du point de vue chimique les élastomères thermoplastiques sont constitués de segments appelés souples et rigides. ***Le segment souple*** est un polymère amorphe dont la température de transition vitreuse est inférieure à la température ambiante. Il est chimiquement lié aux segments rigides auxquels il est thermodynamiquement incompatible, résultant ainsi deux phases distinctes. ***Les segments rigides*** sont des polymères dont la température de transition vitreuse est supérieure à la température ambiante. Ces polymères sont capables de former associations intermoléculaires thermiquement réversibles. Etant incompatibles avec les segments souples, les segments rigides s'en séparent formant, par association intermoléculaire, des domaines distribués dans la matrice polymère constituée de blocs souples élastiques (figure XII.1). Les domaines constituent points de pseudo-réticulation (réticulation physique) en assurant ainsi la stabilité dimensionnelle du matériau et sa revenue élastique à des dimensions proches de l'état initial après avoir subi des

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

déformations importantes. Au-dessus de leur point de transition vitreuse les segments rigides se ramolissent et l'élastomère thermoplastique devient une matière plastique.

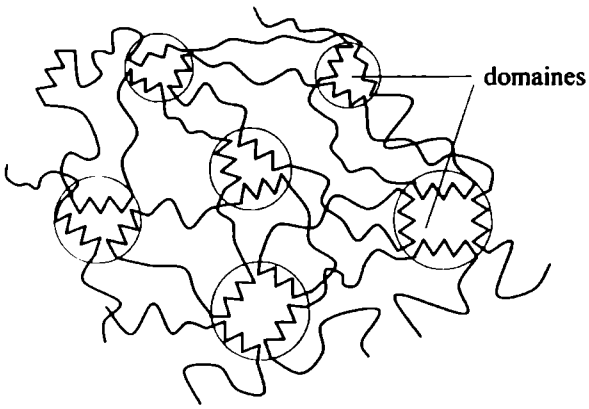


Figure XII.1. Structure des élastomères thermoplastiques: domaines de segments rigides distribués dans la matrice polymère constituée de blocs souples élastiques.

Il y a trois types de structure moléculaire qui pourraient conférer à un polymère le comportement d'élastomère thermoplastique:

a) Polymères à blocs de type ABA où un bloc élastique B est compris entre deux segments rigides A auquels il est chimiquement lié;
b) Copolymères greffés où la chaîne principale est un élastomère et les greffons sont des ségments rigides, ou vice versa;
c) Molécules segmentées où les blocs souples et rigides sont statistiquement distribués dans la chaîne principale elle-même.

XII.3. Préparation

On peut différencier, selon la méthode de préparation, deux grandes familles d'élastomères thermoplastiques:

1) celle qui est obtenue par voie de synthèse (polymères à blocs);
2) celle qui est obtenue par mélange physique d'un élastomère, vulcanisé ou non, microdispersé dans une matrice thermoplastique.

Les polymères à blocs les plus importants sont les styrène butadiène styrène (SBS), les styrène isoprène styrène (SIS), les styrène éthylènebutène styrène (SEBS), les polyurétanes thermoplastiques (TPU), les copolyesters thermoplastiques (COPE) et les copoly éther amide (CPA).

Les mélanges physiques sont représentés par les thermoplastiques oléfiniques à phase caoutchouc réticulé.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

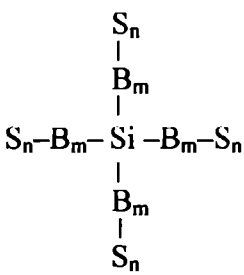
Les styrène butadiène styrène ou les styrène isoprène styrène sont obtenus par polymérisation anionique en présence d'un catalyseur lithium-organique tel que Bu-Li, sec-Bu-Li:

$$R\text{-}Li + nS \longrightarrow S_n\text{-}Li \xrightarrow{+\ mB\ ou\ mI} S_n\text{-}B_m\text{-}Li\ ou\ S_n\text{-}I_m\text{-}Li \xrightarrow{+\ nS} S_n\text{-}B_m\text{-}S_n\ ou\ S_n\text{-}I_m\text{-}S_n$$

Les copolymères à blocs styrène butadiène "vivants" peuvent conduire aux copolymères à blocs linéaires ou en étoile par réactions de couplage avec des composés bi- ou polyfonctionnalisés (agents de couplage):

$$S_n\text{-}B_m\text{-}Li + RX_2 \xrightarrow[-2LiX]{} S_n\text{-}B_m\text{-}R\text{-}B_m\text{-}S_n$$

$$+\ SiCl_4 \Big\downarrow$$



où S = styrène, B = butadiène, I = isoprène.

Les polyuréthanes sont obtenus à partir d'un polymère de type dialcool (HO-R'-OH avec R' = polyester ou polyéther aliphatique à chaîne longue) aux extrémités duquel se rattachent des groupement terminaux de type isocyanate:

$$HO\text{-}R'\text{-}OH + OCN\text{-}R\text{-}NCO_{(excès)} \longrightarrow OCN\text{-}R\text{-}(NH\text{-}CO\text{-}O\text{-}R'\text{-}O\text{-}CO\text{-}NH\text{-}R)_x\text{-}NCO$$

suivi de la réaction avec un dialcool de faible masse moléculaire (HO-R''-OH) qui engendre un copolymère à blocs contenant des blocs de type polyuréthane, rigide et des blocs de type -O-R'-O-, souples:

$$OCN\text{-}R\text{-}(NH\text{-}CO\text{-}O\text{-}R'\text{-}O\text{-}CO\text{-}NH\text{-}R)_x\text{-}NCO \xrightarrow[HO\text{–}R''\text{–}OH]{\text{isocyanat}}$$

$$\longrightarrow [\underbrace{\text{-}(NH\text{-}CO\text{-}O\text{-}R'\text{-}O\text{-}CO\text{-}NH\text{-}R)_x\text{-}}_{\text{bloc souple}}\underbrace{(NH\text{-}CO\text{-}O\text{-}R''\text{-}O\text{-}CO\text{-}NH\text{-}R)_y\text{-}}_{\text{bloc rigide}}]_z$$

XII.4. Applications

Les élastomères thermoplastiques sont principalement utilisés dans le domaine automobile où ils ont remplacés certains caoutchoucs classiques, la chaussure, la modification

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

des bitumes d'étanchéité, la modification des plastiques pour la résistance aux chocs etc. Si leurs utilisations sont très variées, les risques de fluage sous fortes contraintes à chaud interdisent certaines applications telles que la pneumatique.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOGRAPHIE

Les ouvrages cités ci-dessous ont été utilisés pour rédiger le livre présent.

1. A.R. West, ***Basic solid state chemistry***, John Wiley & Sons, Colchester, 1988.
2. C. Kittel, ***Physique de l'état solide*** (5^{e} édition), Dunod Université Paris, 1983.
3. R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer (Eds.), ***Materials science and technology: a comprehensive treatment***, vol. 1-18, VCH, Weinheim; New York, 1991.
4. R. Perrin, J.P. Scharff, ***Chimie industrielle***, Masson, Paris, 1993.
5. G. Marcu, ***Chimia modernă a elementelor metalice***, Editura Tehnică, Bucureşti, 1993.
6. C.D. Neniţescu, ***Chimie generală*** (ediţia a 5-a), Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1985.
7. C. Bréchignac, J.C. Bernier (Directeurs de la publication), ***Images de la Recherche – „Les fullerènes"***, CNRS-CEMES, Toulouse, 1997.
8. B. Imelik, J.C. Vedrine (Eds.), ***Les techniques physiques d'étude des catalyseurs***, Editions Technip, 1988.
9. E. Angelescu, A. Szabo, ***Cataliza eterogenă***, Editura Briliant, Bucureşti, 1998.
10. D. Ţenţulescu, L. Ţenţulescu, ***Fibre de sticlă***, Editura Tehnică, Bucureşti, 1994.
11. F. Ştefănescu, ***Compozite metalice***, Editura Matrix Rom, Bucureşti, 1996.
12. Collection ***„L'actualité chimique"*** 1997-2003, Edité par la Société Française de Chimie.
13. Kirk-Othmer, ***Encyclopedia of chemical technology***, fourth edition, vol. 1-25, John Wiley & Sons, New York, 1997.
14. ***Enciclopedia de Chimie***, vol. 1-6, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti.
15. ***Enciclopedia de Chimie***, vol. 7, Editura ZECASIN, Bucureşti, 1996.
16. ***Encyclopædia Universalis***, France, 1998.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ "CAROL I" BUCUREŞTI

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tiparul s-a executat sub c-da nr. 1158/2004 la
Tipografia Editurii Universității din București

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

DE SPIRITU ET ANIMA
Biblioteca
Centrală
Universitară
CAROL I

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ISBN 973-575-848-2

Lei 85000

8.50

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro